



Novos Materiais para Calçado Baseados em Poliuretanos e Poliureiras

Dissertação apresentada à Universidade do Porto

Com vista à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química e Biológica

por

Isabel Patrícia Martins Fernandes

Orientador: Professora Doutora Maria Filomena Filipe Barreiro

Co-orientadores: Professor Doutor Mário Rui Costa

Doutora Maria José Ferreira



Laboratório de Processos de Separação e Reação

Laboratório Associado LSRE-LCM

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Engenharia

Universidade do Porto

2017

(Orientador)



Adaptado de "Campanha Portuguese Shoes 2016", APICCAPS

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Professora Filomena Barreiro, Professor Mário Rui Costa e Doutora Maria José Ferreira pela oportunidade de realização deste trabalho, acompanhamento científico, disponibilidade e apoio ao longo deste percurso.

Um agradecimento particular à Doutora Maria José Ferreira pelo acolhimento no CTCP e por todo apoio e incentivo ao longo deste trabalho.

Quero ainda agradecer em particular à Professora Filomena Barreiro, para quem me faltam palavras para expressar a minha gratidão pelas oportunidades concedidas, pela orientação, por todos os conhecimentos e ensinamentos transmitidos, bem como pela dedicação e paciência. Todo este percurso tem sido para mim uma enorme fonte de inspiração e aprendizagem. Muito obrigada.

Ao LSRE-LCM (Laboratório de Processos de Separação e Reação-Laboratório de Materiais e Catálise) na pessoa da Professora Madalena Dias e do Professor Alírio Rodrigues, pelas condições técnicas disponibilizadas para a realização deste trabalho.

À ESTiG-IPB, na pessoa do Professor Albano Alves, por todo o suporte e condições técnicas disponibilizadas para a realização deste trabalho.

Às empresas ICC - Indústrias e Comércio de Calçado S.A. e Procalçado S.A. pela disponibilidade para a produção de protótipos.

Às professoras Joana Amaral e Mary Lopretti pelo apoio no desenvolvimento das metodologias de biodegradação.

À Maria João Afonso e à Paula Plasência pelo apoio técnico ao nível do trabalho laboratorial, pela amizade e disponibilidade.

À Vera Pinto, José Rodrigues e Ricardo Silva do CTCP por toda a ajuda no trabalho realizado e apoio nas minhas estadias, pela boa disposição e simpatia.

Aos meus colegas de trabalho: Miguel, Patrick e João Pinto pelo apoio e amizade, pelas conversas informais e discussões científicas ocorridas durante as pausas para café e pelos disparates para descomprimir. Obrigada meus amigos!

A minha colega Mariana Barbosa, por toda a ajuda nos ensaios de biodegradação e por se ter tornado uma grande e querida amiga.

Ao Rami Arafah agradeço a simpatia e a ajuda no registo fotográfico das amostras.

À minha família em geral, e em particular aos meus pais pelo apoio e amor incondicional. Ao meu marido pelo amor, apoio, suporte e compreensão e ao meu filho pela alegria e amor incondicional. Desculpa meu pequenito os miminhos e brincadeiras roubadas, prometo compensar-te. Um agradecimento especial à minha Avó Maria pelo seu enorme orgulho na “netinha” que ia chegar a Doutora. Lamento imenso que tenhas partido demasiado cedo e não estejas aqui agora para partilhar este momento comigo. Sei que és uma estrelinha que me guia a partir do Céu.

A todos os meus amigos em geral, não particularizando para não correr o risco de me esquecer de alguém, por todo o apoio e incentivo.

A todos que direta ou indiretamente participaram na realização deste trabalho.

Aqui fica o meu profundo agradecimento. Muito obrigada!

Este trabalho não seria possível sem os contributos e progressos derivados dos projetos ShoeMat (*Footwear Advanced Materials*, Contrato N° 03/2003/00114/181), AdvancedShoe (QREN-ADI-1585-ADVANCEDSHOE) e NEWALK (QREN SI I&D Co-promoção 13850-NEWALK).

Adicionalmente, este trabalho foi financiado por: Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.



Aos meus pais,

Ao João Paulo

Ao Paulo Tiago

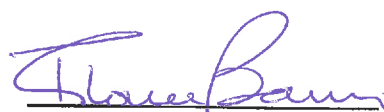
“A ciência de hoje é, certamente, a tecnologia ao serviço do Homem amanhã.”

Edward Teller

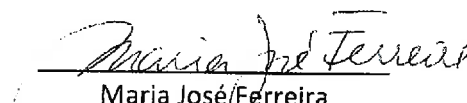
Declaração:

A presente tese inclui a validação de protótipos industriais (secções 3.5.6 e 4.4.4) cujo desenvolvimento foi coordenado pelo Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (CTCP). A caracterização mecânica relevante para a avaliação funcional do uso e performance do calçado, incluída no ponto 3.5.6, foi também realizada pelo CTCP.


Isabel Patrícia Fernandes


Maria Filomena Barreiro


Mário Rui P.F.N. Costa


Maria José Ferreira

Resumo

A indústria do calçado em Portugal é o núcleo de um importante cluster da economia nacional. De acordo com as linhas estratégicas definidas para o setor no programa FOOTure 2020, o foco centra-se no desenvolvimento de novos materiais, com maior ênfase para os bio- e nano-materiais, componentes e dispositivos avançados, novos produtos e *designs*, equipamentos e processos. Os novos materiais visam mercados específicos, tais como o calçado de saúde, bem-estar e segurança, calçado ambientalmente mais sustentável, entre outros. Seguindo esta tendência, no presente trabalho apresentam-se os desenvolvimentos efetuados no âmbito da cooperação entre Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE) e o Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (CTCP), no campo do desenvolvimento de novas soluções de poliuretanos-ureias para aplicação no setor do calçado. Mais especificamente, foca-se o desenvolvimento de soluções para modificação de solados, visando o incremento da biodegradabilidade e da resistência à chama e o desenvolvimento de um novo processo de síntese de adesivos de base aquosa de poliuretano-poliureia em conformidade com as imposições legais mais recentes.

De entre as estratégias testadas, o incremento da biodegradabilidade dos solados de TPU foi conseguido pela aditivação com produtos naturais (amido, celulose e lenhina) num teor de 4% (m/m). Tal resultou, para a lenhina, em materiais que apresentaram desintegração ao quarto mês no teste em solo a 58°C. Esta formulação foi validada na produção de protótipos que demonstraram cumprir completamente as especificações padrão impostas para aplicação em solas de calçado. Relativamente à introdução de propriedades de resistência à chama, efetuou-se a modificação de poliuretanos microcelulares de baixa densidade. Os resultados obtidos, que incidiram sobre o teste de diferentes aditivos (reativos e inertes) e aplicação de revestimentos protetores, indicaram o revestimento C3 e o aditivo inerte F (5% fósforo, m/m) como as melhores soluções. As duas soluções foram testadas na produção protótipos, tendo a bota produzida com o PU microcelular aditivado com o F mostrado estar em conformidade com as especificações da norma EN 15090:2012. Por último, no campo do desenvolvimento de dispersões aquosas de poliuretano (PUD), procedeu-se ao estudo do processo do pré-polímero e sua modificação para a obtenção de um processo isento de N-metil-2-pirrolidona (NMP-free) em conformidade com a legislação em vigor, que foi, também, amplamente revista. Os produtos obtidos pelos dois processos foram comparados com produtos comerciais para uma gama alargada de aplicações.

Abstract

The footwear industry in Portugal is the nucleus of an important cluster of the national economy. According to the strategic lines defined for the sector in its FOOTure 2020 program, the focus is on the development of new materials, with emphasis on bio- and nano-materials, advanced components and devices, new products and designs, equipment and processes. The new materials target specific markets, such as health, wellness, safety and environmentally sustainable footwear, among others. Following this trend, the present work presents the developments carried out in the scope of cooperation between the Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE) and the Portuguese Footwear Technological Centre (CTCP), in the field of the development of novel polyurethanes-polyureas solutions for application in the footwear sector. More specifically, it addresses the development of solutions for shoe soles modification, aiming to increase the biodegradability and flame resistance and the development of a new process for the synthesis of aqueous polyurethane-urea based adhesives in accordance with recent legal requirements.

Among the tested strategies, the increase of the biodegradability of TPU shoe soles was achieved by additivation with 4% (w/w) of natural products (starch, cellulose and lignin). This resulted, for lignin, in materials that presented disintegration at the fourth month, in the test in soil at 58 °C. This formulation was validated in the production of prototypes that have demonstrated to fully comply with the standard specifications imposed for application as shoe soles. With respect to the introduction of flame resistance properties, low density microcellular polyurethanes were modified. The tested solutions, which comprised the use of different additives (reactive and inert) and protective coatings, showed that the C3 coating and the inert additive F (5% phosphorus, w/w) were the best solutions. The two solutions were tested in prototypes, and the boots produced using microcellular PU added with the F shown to be in compliance with the standard EN 15090: 2012 specifications. Finally, in the field of the development of aqueous polyurethane dispersions (PUD), the pre-polymer process was studied, and its modification carried out to obtain a N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) free process in accordance with the legislation, also reviewed in the present work. The products obtained by the two processes were compared with commercial counterparts used in a wide range of applications.

Résumé

La filière chaussure au Portugal joue un rôle important dans l'économie du pays. D'après les directives stratégiques définies pour ce secteur au programme FOOTure 2020, la priorité sera ciblée sur le développement de nouveaux matériaux, en particulier les matériaux biosourcés et nano-matériaux, composants et dispositifs avancés, nouveaux produits et dessins, équipements et procédés. Ces nouveaux matériaux s'adressent à des besoins particuliers, tels que ceux des produits pour la santé, le bien-être personnel, la sécurité et le but d'un environnement soutenable, parmi d'autres. En poursuivant l'orientation décrite ci-dessus, ce travail présente les développements menés à bout dans le contexte de la coopération entre le Laboratoire du Génie des Séparations et Réactions (LSRE) et le Centre Technologique Portugais de la Chaussure (CTCP), dans le domaine du développement de nouveaux polyuréthanes-polyurées pour l'application dans la filière chaussure. Plus spécifiquement, il décrit le développement de solutions pour la modification des semelles, avec le but d'accroître leur biodégradabilité et résistance au feu ainsi que la mise-en-œuvre d'un nouveau procédé de synthèse d'adhésifs polyuréthane-urée en émulsion aqueuse qui respectent les contraintes des plus récentes lois de protection de l'environnement.

Parmi les stratégies étudiées, l'augmentation de la biodégradabilité des semelles en polyuréthane thermoplastique TPU a été réussie en ajoutant 4% en poids de produits naturels (amidon, cellulose et lignine). Comme résultat de l'addition de lignine, ces matériaux ont subi une désintégration au bout du quatrième mois, dans l'essai dans le sol à 58°C. Cette formulation a été validée par la production de prototypes qui ont démontré leur total accord avec les normes standard pour application comme semelles de chaussures. Afin d'introduire de la résistance au feu, des polyuréthanes microcellulaires de basse densité ont été modifiés. Les essais en comprenant l'introduction de plusieurs additifs (soit réactifs, soit inertes) ainsi que des revêtements protecteurs, ont montré que le revêtement C3 et l'additif inerte F (5% phosphore en poids) étaient les meilleures solutions. Les deux additifs ont été essayés sur des prototypes, et les chaussures de sécurité produites avec du PU microcellulaire contenant du F ont montré être en accord avec les spécifications de la norme EN 15090:2012. Finalement, dans le domaine du développement des dispersions aqueuses de polyuréthanes (PUD), le procédé du prépolymère a été étudié en détail, et des changements ont été introduits de façon à mettre en œuvre un procédé sans N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) en respectant la législation, qui a été aussi passée en revue d'une façon approfondie. Les produits obtenus par les deux procédés ont été comparés avec des analogues commerciaux déjà utilisés dans un vaste domaine d'applications.

Índice Geral

	Página
Índice Geral	<i>i</i>
Lista de Figuras	<i>vii</i>
Lista de Tabelas	<i>xii</i>
Nomenclatura	<i>xvi</i>
1 Motivação e objetivos	1
2 Introdução	5
2.1 A indústria do calçado em Portugal	6
2.2 O calçado	7
2.3 Materiais utilizados na produção de calçado.....	10
2.4 Os poliuretanos no setor do calçado.....	11
2.4.1 Química dos poliuretanos	11
2.4.2 Poliuretanos no contexto da produção de solas.....	13
2.4.3 Poliuretanos no contexto da produção de adesivos	15
2.5 Referências	19
3 Desenvolvimento de soluções visando o incremento da biodegradação de TPUs ..	21
3.1 Enquadramento do problema e solução proposta	22
3.2 Revisão bibliográfica	24
3.2.1 Descrição do processo de degradação dos materiais poliméricos	24
3.2.2 Mecanismo de degradação biológica (biodegradação)	27

3.2.3	Estudos de degradação de materiais poliméricos	29
3.2.4	Fatores limitantes da biodegradação e soluções para o seu incremento	36
3.3	Metodologias para a análise da biodegradação	40
3.3.1	Definições e linhas orientadoras	40
3.3.2	Testes com enzimas	43
3.3.3	Testes em placa	43
3.3.4	Testes em solo	44
3.3.5	Testes de respirometria	45
3.4	Materiais e métodos	46
3.4.1	Materiais	46
3.4.2	Preparação de amostras de TPU	47
3.4.2.1	Amostras à escala laboratorial	47
3.4.2.2	Produção de protótipos de solados	48
3.4.3	Envelhecimento acelerado das amostras	48
3.4.4	Metodologias para a avaliação da biodegradação	48
3.4.4.1	Teste em placa com microrganismos isolados	49
3.4.4.2	Teste em placa com consórcios	50
3.4.4.3	Teste em solo	50
3.4.4.4	Avaliação da evolução da biodegradação das amostras	51
3.4.5	Metodologias para a caracterização físico-mecânica	51
3.5	Resultados	53
3.5.1	Seleção de microrganismos e constituição de consórcios	53
3.5.2	Ensaio de envelhecimento como pré-tratamento	56

3.5.3	Ensaio com aditivos comerciais	59
3.5.4	Ensaio com aditivos naturais	62
3.5.5	Análise das modificações estruturais por FTIR	68
3.5.6	Validação dos TPUs modificados na produção de protótipos de solados	71
3.6	Conclusões	72
3.7	Referências	74
4	Poliuretanos microcelulares com propriedades de resistência à chama	85
4.1	Enquadramento do problema e solução proposta	86
4.2	Revisão bibliográfica	86
4.2.1	Poliuretanos microcelulares	86
4.2.2	Mecanismo de combustão de materiais poliméricos.....	90
4.2.3	Estratégias para incrementar a resistência à chama em polímeros.....	92
4.2.4	Aditivos retardantes de chama	94
4.2.5	Degradação térmica de poliuretanos	99
4.2.6	Estratégias para incrementar a resistência à chama dos poliuretanos	100
4.2.7	Metodologias para a avaliação da resistência à chama	102
4.3	Materiais e Métodos	105
4.3.1	Materiais.....	105
4.3.2	Preparação de amostras de poliuretano microcelular e processo de aplicação dos revestimentos.....	106
4.3.2.1	Amostras à escala laboratorial	106
4.3.2.2	Amostras em ambiente piloto	107
4.3.2.3	Aplicação de revestimentos.....	108

4.3.3	Metodologias para a caracterização dos PU microcelulares.....	108
4.3.3.1	Inspeção visual das amostras produzidas	108
4.3.3.2	Testes de avaliação da resistência à chama.....	109
4.3.3.3	Teste de resistência à fadiga	109
4.4	Resultados	110
4.4.1	Avaliação dos produtos tratados com os revestimentos FR.....	110
4.4.2	Avaliação dos produtos modificados com aditivos FR não reativos	112
4.4.3	Avaliação dos produtos modificados com aditivos FR reativos.....	119
4.4.4	Validação dos poliuretanos microcelulares com resistência à chama na produção de protótipos de calçado	122
4.5	Conclusões	123
4.6	Referências	125
5	Adesivos de base aquosa de poliuretano-ureia isentos de compostos orgânicos voláteis e co-solventes	131
5.1	Revisão da legislação e enquadramento do problema	132
5.2	Síntese de dispersões aquosas de poliuretano-ureia	137
5.2.1	Descrição geral dos principais processos de síntese	137
5.2.2	Matérias-primas	143
5.3	Materiais e métodos.....	151
5.3.1	Materiais.....	151
5.3.2	Metodologias de caracterização	152
5.3.2.1	Estudos de formação do pré-polímero por FTIR-ATR.....	152

5.3.2.2	Estudos de formação do pré-polímero por Cromatografia de Exclusão de Tamanho (Size Exclusion Chromatography, SEC)	153
5.3.2.3	Determinação da viscosidade do pré-polímero e dispersões	153
5.3.2.4	Determinação do teor de NCO pelo método da DBA	154
5.3.2.5	Determinação do teor de sólidos da dispersão.....	154
5.3.2.6	Determinação do pH da dispersão	155
5.3.2.7	Determinação da distribuição do tamanho de partícula	155
5.3.2.8	Avaliação da estabilidade das dispersões.....	155
5.4	Estudo do processo tradicional do pré-polímero	155
5.4.1	Processo de síntese e variáveis do processo	155
5.4.2	Descrição dos estudos efetuados	157
5.4.3	Resultados.....	158
5.4.3.1	Estudo da formação do pré-polímero.....	158
5.4.3.2	Estudo do processo de inversão de fases	164
5.4.3.3	Etapas de extensão de cadeia	168
5.4.3.4	Estudos de estabilidade e reprodutibilidade	172
5.5	Desenvolvimento do processo <i>NMP-free</i>	175
5.5.1	Descrição dos estudos efetuados	175
5.5.2	Resultados.....	177
5.5.2.1	Validação do processo NMP-free	177
5.5.2.2	Estudo do efeito do teor de DMPA	178
5.5.2.3	Estudo do efeito do grau de neutralização	179
5.5.2.4	Substituição do catalisador DBTDL pelo octoato de estanho (OE)	180

5.5.2.5	Estudos de estabilidade e reprodutibilidade	180
5.6	Conclusões	184
5.7	Referências	187
6	Conclusões e perspectivas de trabalho futuro	193

Lista de Figuras

	Página
Figura 2.1 Componentes de uma bota de segurança (adaptado de http://www.amaantanners.com/Feature.htm , consultado em 2016).	9
Figura 2.2 Produção de poliuretanos na Europa, Médio Oriente e África, no ano de 2013 (Adaptado de IALConsultants, 2014).	13
Figura 2.3 Etapas da construção do calçado onde são realizadas operações de colagem e tipos de adesivos utilizados (adaptado de Petrie, 2007).	17
Figura 3.1 Representação esquemática do processo de degradação de materiais plásticos no ambiente (adaptado de Krzan et al., 2006).	27
Figura 3.2 Representação esquemática do mecanismo da biodegradação (adaptado de Shah et al., 2008).	28
Figura 3.3 Solados protótipo produzidos à escala piloto.	48
Figura 3.4 Teste do TPU base em placa com microrganismos: (a) <i>A. niger</i> , (b) <i>P. chrysogenum</i> , (c) consórcio <i>A. niger</i> + <i>P. chrysogenum</i> e (d) consórcio <i>A. niger</i> + <i>P. aeruginosa</i> . Imagens registadas no final do período de incubação de 30 dias.	56
Figura 3.5 Perda de massa das amostras de TPU base biodegradadas com os diferentes microrganismos individuais e associados em consórcio.	56
Figura 3.6 Amostras de TPU base, TPU base envelhecido 52h e TPU base envelhecido 120h antes do teste em solo.	57
Figura 3.7 Perda de massa das amostras de TPU base e TPU envelhecido 52 e 120 horas, registada nos testes em placa.	58
Figura 3.8 Amostras de TPU base, TPU base envelhecido 52 e 120h, após serem submetidas ao teste em solo a 37°C e recuperadas mensalmente, ao longo de 6 meses.	59
Figura 3.9 Perda de massa das amostras do TPU base, TPU E52h e TPUE 120h, submetidas ao teste em solo a 37°C e recolhidas mensalmente ao longo de 6 meses.	59

Figura 3.10 Perda de massa das amostras de TPU base e TPU modificado com os aditivos comerciais, registada nos testes em placa.	61
Figura 3.11 Amostras de TPU+A. amido e TPU+A. EVA/fibras naturais, após serem submetidas ao teste em solo a 37° C e recuperadas mensalmente, ao longo de 6 meses.	61
Figura 3.12 Perda de massa das amostras de TPU base, TPU+A. amido e TPU+A. EVA/fibras naturais, submetidas ao teste em solo a 37° C e recolhidas mensalmente ao longo de 6 meses.	62
Figura 3.13 Perda de massa das amostras de TPU base e TPU aditivado com lenhina, celulose e amido, registada nos testes em placa com o <i>A. niger</i> , a <i>P. aeruginosa</i> e o consórcio (30 dias).....	64
Figura 3.14 Testes de biodegradação em solo: Sistema experimental utilizado para a incubação das amostras (a), aspeto da amostra de TPU base recuperada após 6 meses de degradação a 37° C (b) e 58° C onde é destacado o crescimento intensivo de micélio de fungo (c).	65
Figura 3.15 Amostras de TPU+4A, TPU+4C e TPU+4L submetidas ao teste em solo a 37° C e recolhidas mensalmente ao longo de 6 meses.	65
Figura 3.16 Amostras de TPU+4A, TPU+4C e TPU+4L submetidas ao teste em solo a 58° C e recolhidas mensalmente ao longo de 4 meses; e TPU base submetido ao teste em solo a 58° C e recolhido nos meses 1 e 6.....	66
Figura 3.17 Perda de massa das amostras de TPU base, TPU+4L, TPU+4C e TPU+4A registada no teste em solo a 37° C, recolhidas mensalmente ao longo de 6 meses.	67
Figura 3.18 Perda de massa das amostras de TPU+4L, TPU+4C e TPU+4A registada no teste em solo a 58° C, recolhidas mensalmente ao longo de 4 meses, e amostras de TPU base recolhidas mensalmente ao longo de 6 meses.	67
Figura 3.19 Espectros FTIR das amostras de TPU estudadas: antes e após sujeitas à biodegradação em solo durante a 37 e 58° C amostras de TPU base, 6 meses a 37° C e 4 meses a 58° C amostras TPU+4A, TPU+4C e TPU+4L.....	70
Figura 4.1 Ciclo do processo de combustão (adaptado de Silva, 2010).	91

Figura 4.2 Ciclo da combustão de um polímero evidenciando o efeito dos aditivos FR (símbolos a vermelho) (Adaptado de Rakotomalala et al., 2010).	93
Figura 4.3 Exemplos de reações dos radicais de fósforo libertados pelos aditivos FR que ocorrem na fase gasosa.	95
Figura 4.4 (A) Sistema experimental utilizado na síntese dos PU microcelulares, (B) amostra produzida em crescimento livre e (C) amostra produzida em molde fechado.....	108
Figura 4.5 Placas dos poliuretanos microcelular revestidas com os produtos selecionados.	111
Figura 4.6 Amostras de PU microcelulares produzidas em crescimento livre: formulação de base (PUL1), amostra contendo 5% do aditivo F (PUL5F), amostra contendo 5% do aditivo K (PUL5K) e amostra contendo 5% do aditivo R (PUL5R).	114
Figura 4.7 Amostras dos PU microcelulares produzidas no teste preliminar em crescimento livre, depois de submetidas ao teste de resistência à chama.	114
Figura 4.8 Amostras de PU microcelulares produzidas em crescimento livre: amostras contendo 2 e 3% do aditivo F (PUL2F e PUL3F), amostras contendo 2 e 3% do aditivo R (PUL2R e PUL3R) e amostras contendo 2 e 3% do aditivo K (PUL2K e PUL3K).	116
Figura 4.9 PU microcelulares produzidos em molde fechado: amostras contendo 3, 5 e 7% do aditivo F (PUM3F, PUM5F e PUM7F), amostras contendo 3 e 5% do aditivo K (PUM3K e PUM5K) e amostras contendo 2 e 3% do aditivo R (PUM3R e PUM5R).	117
Figura 4.10 Amostras dos PU microcelulares produzidas em molde fechado, depois de submetidas ao teste de resistência à chama. As zonas realçadas com a marcação vermelha correspondem à ocorrência de gotejamento.	118
Figura 4.11 PU microcelulares modificados com o aditivo FR reativo produzidos em crescimento livre contendo 0.27, 0.34 e 1.00% de fósforo (PUL0.27E, PUL0.34E e PUL1.0E), e em molde contendo 0.27 e 0.34% de fósforo (PUM0.27E e PUM0.34E).	121
Figura 4.12 Protótipos resistentes à chama produzidos com base das duas estratégias desenvolvidas (A e B), após realização do teste à chama (as zonas de teste estão numeradas e destacadas a amarelo).	123

Figura 5.1 Representação esquemática de: a) processo da acetona, b) processo do pré-polímero.....	133
Figura 5.2 Processo da acetona.	140
Figura 5.3 Processo do pré-polímero.	142
Figura 5.4 Estruturas químicas de: (A) polietileno glicol (PEG), (B) polipropileno glicol (PPG) e (C) politetrametileno éter glicol (PTMG).	144
Figura 5.5 Estruturas químicas de: (A) policaprolactona (PCL) e (B) poli(etileno adipato) (PEA).	144
Figura 5.6 Estruturas químicas de: (A) TDI (mistura de isómeros) e (B) MDI	145
Figura 5.7 Estruturas químicas de: (A) IPDI, (B) TMXDI e(C) HMDI.	146
Figura 5.8 Partículas estabilizadas por emulsionantes internos: (A) aniónico, (B) catiónico e (C) não iónico.	148
Figura 5.9 Estruturas químicas de: (A) DMPA, (B) DMBA e (C) AAS.	148
Figura 5.10 Estruturas químicas de: (A) NMDEA e (B) TETHA.	149
Figura 5.11 Estrutura química do poli(oxietileno).	149
Figura 5.12 Reator de polimerização projetado para a síntese das dispersões aquosas de poliuretano-ureia, (A) vista geral e (B) pormenor da tampa.	157
Figura 5.13 Evolução da A_{NCO} durante o tempo de reação.	159
Figura 5.14 Conversão do grupo NCO ao longo do tempo de reação.	159
Figura 5.15 Evolução do registo cromatográfico para o ensaio PP01. As amostras estão identificadas de acordo com os diferentes tempos de amostragem e componentes (ver Tabela 5.11).	161
Figura 5.16 Evolução do registo cromatográfico para o ensaio PP02. As amostras estão identificadas de acordo com os diferentes tempos de amostragem (ver Tabela 5.12). ...	161
Figura 5.17 Evolução do registo cromatográfico para o ensaio PP03. As amostras estão identificadas de acordo com os diferentes tempos de amostragem (ver Tabela 5.13). ...	162

Figura 5.18 Evolução do registo cromatográfico para o ensaio PP04. As amostras estão identificadas de acordo com os diferentes tempos de amostragem (ver Tabela 5.14). ...	163
Figura 5.19 Registo típico da potência de agitação em função do tempo para as etapas de síntese, neutralização e inversão de fases, na produção de uma PUD.....	165
Figura 5.20 Distribuições de tamanho de partícula das dispersões PUD04 e PUD05 em (A) número e (B) volume.....	168
Figura 5.21 Distribuições de tamanho de partícula para as dispersões PUD09 e PUD10 em: (A) número e (B) volume.....	172
Figura 5.22 Representação esquemática do processo modificado do pré-polímero.	178
Figura 5.23 Distribuições de tamanho de partícula das dispersões PUD12, PUD13 e PUD14: (A) número e (B) volume.	179

Lista de Tabelas

Página

Tabela 2.1 Materiais utilizados na produção de diferentes tipos de calçado (adaptado de Silva, 2010).	11
Tabela 2.2 Principais reações do grupo isocianato e produtos formados.....	12
Tabela 3.1 Degradação microbiana e enzimática de várias famílias de polímeros sintéticos.	31
Tabela 3.2 Degradação microbiana e enzimática de vários tipos de poliuretano.	36
Tabela 3.3 Classificação dos ambientes de biodegradação (Adaptado de Bastioli, 2014)).	42
Tabela 3.4 Resultados da caracterização físico-mecânica dos solados protótipo.	72
Tabela 4.1 Critérios do teste vertical UL 94 para a classificação da resistência à chama dos materiais (Adaptado de Papaspyrides e Kiliaris, 2014).	104
Tabela 4.2 Designação do calçado de bombeiro de acordo com a norma EN 15090:2012.	105
Tabela 4.3 Classificação da tipologia do calçado para bombeiro definida de acordo com os riscos inerentes a cada tipo de incêndio (Adaptado de EN 15090:2012).....	105
Tabela 4.4 Propriedades dos revestimentos FR selecionados (dispersões aquosas de poliuretano).	110
Tabela 4.5 Resultados do teste à chama das placas de poliuretano microcelular (PU) base e revestidas.	112
Tabela 4.6 Características dos aditivos FR de base fósforo comerciais selecionadas para o incremento da resistência à chama dos poliuretanos microcelulares.	113
Tabela 4.7 Resultados do teste de resistência à chama das amostras produzidas nos ensaios preliminares.	115
Tabela 4.8 Resultados do teste de resistência à chama das amostras contendo 2 e 3% de fósforo produzidas em crescimento livre.	116

Tabela 4.9 Resultados do teste de resistência à chama das amostras contendo 3, 5 e 7% de fósforo produzidas molde.	118
Tabela 4.10 Características do aditivo FR reativo de base fósforo comercial selecionado para o incremento da resistência à chama dos PU microcelulares.	120
Tabela 4.11 Resultados do teste de resistência à chama das amostras contendo 0.27, 0.34 e 1.00% de fósforo produzidas em crescimento livre e 0.27 e 0.34% produzidas em molde.	121
Tabela 4.12 Resultados do teste à chama dos protótipos A e B nos pontos de teste mostrados na Figura 1.12.	123
Tabela 5.1 Limitações impostas às matérias-primas utilizadas na produção de PUD de acordo com a diretiva 2008/39/CE (European Commission, 2008b) e com a lista positiva da FDA 21CFR 175.105 (FDA,2016).	137
Tabela 5.2 Vantagens e desvantagens da utilização dos poliéteres na produção de PUD.	144
Tabela 5.3 Vantagens e desvantagens da utilização de poliésteres na produção de PUD.	144
Tabela 5.4 Vantagens e desvantagens da utilização de isocianatos aromáticos na produção de PUD.....	145
Tabela 5.5 Vantagens e desvantagens da utilização de isocianatos alifáticos na produção de PUD.	146
Tabela 5.6 Vantagens e desvantagens da utilização de emulsionantes iônicos e não iônicos.	150
Tabela 5.7 Relação entre os agentes de neutralização e o tipo emulsionante interno. ...	150
Tabela 5.8 Resultados dos estudos realizados por FTIR-ATR.	159
Tabela 5.9 Resumo do sistema químico e das formulações estudadas por SEC.....	160
Tabela 5.10 Tempos de retenção dos reagentes.	160
Tabela 5.11 Resultados obtidos para o ensaio PP01: massas moleculares médias, índice de polidispersão e conversão de NCO.	161
Tabela 5.12 Resultados obtidos para o ensaio PP02: massas moleculares médias e índice de polidispersão.	162

Tabela 5.13 Resultados obtidos para o ensaio PP03: massas moleculares médias, índice de polidispersão e conversão de NCO.	162
Tabela 5.14 Resultados obtidos para o ensaio PP04: massas moleculares médias, índice de polidispersão e conversão de NCO.	163
Tabela 5.15 Viscosidade determinada para os pré-polímero PP1 e PP2.	164
Tabela 5.16 Resumo das condições utilizadas no estudo da inversão de fases.	167
Tabela 5.17 Resultados da caracterização das PUD02-PUD05: pH, viscosidade, teor de sólidos e tamanho médio de partícula.	167
Tabela 5.18 Resumo das condições utilizadas no estudo da extensão de cadeia.	170
Tabela 5.19 Resultados da caracterização das PUD06-PUD10: pH, viscosidade, teor de sólidos, tack e tamanho médio de partícula.	171
Tabela 5.20 Resumo dos ensaios utilizados nos estudos de estabilidade.	172
Tabela 5.21 Resultados da avaliação da estabilidade à presença de eletrólitos, temperatura e durante o armazenamento das dispersões PUD04, PUD05, PUD09 e PUD10.	173
Tabela 5.22 Sistema químico e formulação finais.	174
Tabela 5.23 Condições processuais finais.	174
Tabela 5.24 Resumo da caracterização efetuada para os ensaios de reprodutibilidade. ...	174
Tabela 5.25. Resultados da caracterização da dispersão PUD10 produzida pelo processo tradicional do pré-polímero, e da PUD12 produzida pelo processo modificado do pré-polímero: pH, viscosidade, teor de sólidos e tamanho médio de partícula.	177
Tabela 5.26 Resultado da caracterização das PUD12, PUD13 e PUD14: pH, viscosidade, teor de sólidos e tamanho médio de partícula.	178
Tabela 5.27 Conversão de grupos NCO na etapa de síntese do pré-polímero e após inversão de fases usando dois graus de neutralização (GN): 100.0% (PUD15) e 90.0% (PUD16).	179
Tabela 5.28 Resultado da caracterização das PUD15, PUD16: pH, viscosidade, teor de sólidos e tamanho médio de partícula.	180

Tabela 5.29 Registo da conversão de grupos NCO ao longo da síntese do pré-polímero, utilizando os catalisadores DBTDL (PP07) e OE (PUD20) num teor de 0.0375%.....	180
Tabela 5.30 Sistema químico e formulação finais.....	181
Tabela 5.31 Condições processuais finais.....	181
Tabela 5.32 Resumo da caracterização efetuada para os ensaios de reprodutibilidade. ...	182
Tabela 5.33 Resultados da estabilidade à presença de eletrólitos, térmica e durante o armazenamento das dispersões PUD17 e PUD18.....	182
Tabela 5.34 Dispersões aquosas vocacionadas para diferentes aplicações.....	183
Tabela 5.35 Resultados da caracterização das dispersões comerciais e duas amostras laboratoriais.....	184

Nomenclatura

Variáveis

A_{NCO}	Área integrada da absorvância para o pico do isocianato
A_{NCOO}	Área integrada da absorvância para o pico do isocianato extrapolada para o instante inicial
d	Densidade do provete de teste [mg/mm ³]
M	Perda de massa do provete [mg]
m_1	Massa do picnómetro vazio [g]
m_2	Massa do picnómetro contendo a amostra [g]
m_3	Massa do picnómetro contendo água e amostra [g]
m_4	Massa do picnómetro contendo água [g]
m_A	Massa de amostra de pré-polímero pesada para determinação da conversão de grupos isocianato [g]
m_f	Massa final da amostra [g]
m_i	Massa inicial da amostra [g]
$(\text{NCO})_i$	Teor de grupos isocianato inicial [%]
$(\text{NCO})_f$	Teor de grupos isocianato final [%]
NCO/OH	Razão molar de grupos isocianato e hidroxilo
N_{HCl}	Concentração da solução de HCl expressa em normalidade
p_{NCO}	Conversão experimental dos grupos isocianato
$p_{\text{teórico}}$	Conversão teórica dos grupos isocianato
S_0	Potência abrasiva padrão [W]
S	Potência abrasiva determinada para um provete padrão de borracha [W]
V_A	Volume de solução de titulante gasto na aferição do branco [ml]
V_B	Volume de solução de titulante gasto na titulação da amostra de pré-polímero [ml]

Abreviaturas

ATR	Refletância total atenuada
EVA	Etileno-acetato de vinilo
BD	1,4-butanodiol
COV	Composto orgânico volátil

CTCP	Centro Tecnológico do Calçado de Portugal
DBA	Dibutilamina
DBTDL	Dilaurato de dibutilestanho
DETA	Dietileno triamina
DMBA	Ácido dimetilol butanóico
DMF	Dimetilformamida
DMPA	Ácido dimetilol propiónico
DMSO	Dimetil sulfóxido
EDA	1,2-etileno diamina
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FR	Retardante de chama
FTIR	Espectroscopia de infravermelhos com base na transformada de Fourier
GN	Grau de neutralização
HYD	Hidrazina mono-hidratada
IPDI	Diisocianato de isoforona
MDI	Diisocianato de metileno-4,4'-difenileno
NEP	N-etil-2-pirrolidona
NMP	N-metil-2-pirrolidona
OE	Octoato de estanho
PCL2000	Policaprolactona de massa 2000
PPG2000	Polipropileno glicol de massa 2000
PU	Poliuretano
PUD	Dispersão aquosa de poliuretano
RIM	Moldação por injeção com reação
SEC	Cromatografia de Exclusão de Tamanho
TEA	Trietilamina
THF	Tetra-hidrofurano
TPU	Poliuretano termoplástico
UV	Ultra violeta

1 Motivação e objetivos

O presente trabalho resulta da colaboração entre o Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE) e o Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (CTCP) que, desde 2004, têm estado envolvidos em projetos de I&DT conjuntos em temas de interesse para o setor do calçado. Os consórcios estabelecidos nos vários projetos integram equipas multidisciplinares e complementares, constituídas por entidades I&DT científicas e tecnológicas e por empresas representativas da fileira do calçado. Este tipo de projetos visa integrar/transferir conhecimento e promover a investigação em diferentes áreas potenciando o desenvolvimento de novos materiais e produtos fundamentais à evolução das indústrias do setor do calçado. Daqui resultam ainda vantagens para os parceiros científicos tais como a obtenção de conhecimento, o desenvolvimento de novos processos produtivos e metodologias de caracterização.

Até à presente data, o LSRE participou em três projetos: ShoeMat (*Footwear Advanced Materials* - novos materiais, novos processos e calçado, Contrato N° 03/2003/00114/181), AdvancedShoe (Integração de soluções avançadas de materiais e de desenvolvimento do produto em calçado de elevado desempenho, QREN-ADI-1585-ADVANCEDSHOE) e NEWALK (Materiais, componentes, tecnologias para o calçado do futuro, QREN SI I&D Co-promoção 13850-NEWALK). O projeto ShoeMat teve como principal objetivo o desenvolvimento de novos materiais e componentes para suporte à inovação e diferenciação da fileira do calçado, tendo o LSRE participado no desenvolvimento de adesivos aquosos de base poliuretano-poliureia destinados à

colagem do corte à sola. No que concerne ao projeto AdvancedShoe, o objetivo geral consistiu na integração de soluções avançadas de materiais e de desenvolvimento do produto em calçado de elevado desempenho. O LSRE participou no desenvolvimento de dois tipos de materiais: (1) revestimentos funcionais (couros antimicrobianos) de base quitosano, obtidos por aplicação direta deste, ou mediante utilização de micropartículas de quitosano incorporando óleos essenciais com capacidade antimicrobiana; e (2) obtenção de poliuretanos com propriedades de resistência à chama para produção de solas a utilizar em calçado técnico (botas de bombeiro). Quanto ao projeto NEWALK, o objetivo geral consistiu no desenvolvimento de novos materiais, componentes e tecnologia para o calçado do futuro. A equipa do LSRE teve como principais atividades (1) o desenvolvimento de poliuretanos termoplásticos com propriedades de biodegradabilidade incrementada para solas; (2) desenvolvimento/adaptação de metodologias de teste para a avaliação da biodegradação e (3) desenvolvimento de materiais com propriedades de absorção de impacto melhoradas para produção de palmilhas.

Tendo em consideração os temas desenvolvidos, os interesses do CTCP como representante do setor do calçado e a capacidade instalada no LSRE no campo da síntese e caracterização de poliuretanos, o presente trabalho integra o desenvolvimento de soluções de poliuretano-poliureia para aplicação no setor do calçado. Mais especificamente, integra o desenvolvimento de soluções para modificação de solados, visando o incremento da biodegradabilidade e da resistência à chama e o desenvolvimento de um novo processo de síntese de adesivos de base aquosa de poliuretano-ureia em conformidade com as imposições legais mais recentes (Regulamento EU N° 1272/2008 e Regulamento EU N° 276/2010).

A descrição do trabalho executado para a concretização dos objetivos divide-se nos seguintes capítulos:

No Capítulo 2 “**Introdução**” efetua-se o enquadramento da indústria do calçado nacional. Adicionalmente, é feita uma análise aos materiais utilizados nas diferentes tipologias de calçado, sendo dado destaque aos materiais de base poliuretano, em particular aos utilizados no contexto de produção de solas (poliuretanos termoplásticos (TPUs) e microcelulares) e adesivos, dado serem os materiais alvo sobre os quais incidem os capítulos seguintes.

No Capítulo 3 **“Desenvolvimento de soluções visando o incremento da biodegradação de TPUs”** estuda-se o desenvolvimento de solados baseados em poliuretanos termoplásticos com biodegradabilidade incrementada. Para o efeito foram avaliadas diferentes estratégias para incrementar a biodegradação do TPU base. De entre as estratégias testadas, a aditivação do TPU base com produtos naturais (amido, a celulose e a lenhina) num teor de 4% (m/m), resultou num efeito promotor da biodegradação tendo-se atingido a desintegração ao quarto mês de teste em solo a 58 °C, para a amostra contendo 4% de lenhina. Estas conclusões foram também comprovadas pelos estudos de FTIR realizados. A formulação TPU contendo 4% de lenhina foi validada na produção de protótipos de solados e através da caracterização das propriedades físico-mecânicas. Os resultados obtidos mostraram que estes solados cumprem completamente as especificações padrão impostas para a aplicação em solas de calçado

No Capítulo 4 **“Poliuretanos microcelulares com propriedades de resistência à chama”** estuda-se a utilização de poliuretanos microcelulares, com propriedades de resistência à chama melhoradas, na produção de calçado de segurança. Para o efeito testaram-se aditivos inertes e reativos e a aplicação de revestimentos protetores. Os melhores resultados foram obtidos com o revestimento C3 e o aditivo inerte F incorporado no PU microcelular num teor equivalente a 5% de fósforo. As duas soluções foram testadas na produção protótipos de calçado completo, tendo sido produzida uma bota com uma sola de PU microcelular revestida com C3 (Protótipo A) e outra constituída por uma sola de PU microcelular contendo o aditivo inerte F (Protótipo B). Estes protótipos foram testados quanto à resistência à chama, tendo o protótipo B apresentado propriedades de resistência à chama de acordo com as especificações da norma EN 15090:2012. Desta forma, os solados aditivados com o aditivo F revelou-se adequado para a produção de solados para calçado de bombeiro.

O Capítulo 5 **“Adesivos de base aquosa de poliuretano-ureia isentos de compostos orgânicos voláteis e co-solventes”** foca o desenvolvimento de adesivos de base aquosa de poliuretano-ureia (PUD) isentos de compostos voláteis e co-solventes (N-metil-2-pirrolidona, NMP). O principal objetivo consistiu no estudo do processo do pré-polímero e sua modificação, de modo a responder às restrições legais impostas atualmente no que concerne à presença de solventes orgânicos, à alteração da classificação e limitação da quantidade do principal co-solvente utilizado no processo (NMP) e dos catalisadores à base de estanho, em particular do dilaurato de dibutilestanho (DBTDL). A estratégia para

a eliminação da NMP passou pela utilização do emulsionante pré-neutralizado, o que permitiu a sua substituição por acetona (solvente de fácil eliminação numa fase final do processo). Com base neste novo processo, procedeu-se ainda ao teste da substituição do catalisador usado convencionalmente na síntese das PUD (DBTDL) pelo catalisador octoato de estanho (OE). De uma forma geral, os resultados obtidos permitiram concluir que as propriedades das dispersões produzidas pelo processo do pré-polímero modificado são compatíveis com os análogos industriais, para além de cumprirem as restrições legais no que respeita ao uso de co-solventes e catalisadores.

No Capítulo 6 **“Conclusões e perspectivas de trabalho futuro”** são descritas as principais conclusões do trabalho realizado, sendo também apresentadas sugestões para trabalho futuro numa perspectiva de continuidade do presente trabalho.

2 Introdução

Neste capítulo faz-se o enquadramento da indústria do calçado em Portugal no que respeita à sua evolução nos últimos anos, nomeadamente quanto às estratégias e planos de ação implementados e resultados obtidos. No que respeita à inovação, esta centra-se no desenvolvimento de novos materiais, tendo como principal objetivo responder a requisitos de segmentos de mercado específicos, tais como o do calçado de saúde, conforto e segurança, a par da implementação de medidas que promovam a sustentabilidade neste setor industrial. Adicionalmente, é feita uma análise aos materiais utilizados nas diferentes tipologias de calçado, sendo dado maior destaque aos materiais de base poliuretano, e em particular aos utilizados no contexto de produção de solas (poliuretanos termoplásticos (TPUs) e microcelulares) e adesivos. Os TPUs são empregues em aplicações de elevada performance (solas e tacões) devido à gama alargada de densidades e durezas, associada às excelentes propriedades físicas e durabilidade; enquanto os microcelulares são materiais de baixo peso com excelentes propriedades de absorção de impacto e isolamento térmico, sendo utilizados na produção de calçado técnico. Relativamente aos adesivos de base aquosa poliuretano-poliureia, estes minimizam os problemas de inflamabilidade e toxicidade associados aos produtos de base solvente. No entanto, as restrições legais impostas a algumas das matérias-primas utilizadas na sua produção obrigaram a uma redefinição do principal processo de síntese, o processo do pré-polímero, de forma a possibilitar a obtenção de dispersões que cumpram as restrições impostas.

2.1 A indústria do calçado em Portugal

A indústria do calçado em Portugal é o núcleo de um importante *cluster* da economia nacional que inclui, também, as indústrias de componentes para calçado e artigos em pele. Este setor representa uma das áreas empresariais nacionais mais ativas tendo sido sujeita a mudanças importantes nas últimas décadas. Nas décadas de 70 e 80, o seu crescimento baseou-se numa produção de grande escala e de baixo custo. A partir da década de 90, fatores como a deslocalização da produção de grandes empresas estrangeiras para países asiáticos e da Europa de leste, motivada pelos baixos custos de produção, e o encerramento de empresas nacionais que não tiveram capacidade para se ajustar à nova conjuntura do mercado, resultaram na redução do número de postos de trabalho e da produção, tendo as exportações diminuído na ordem de 20 a 25% (Abrunhosa e Moura e Sá, 2008). Adicionalmente, a entrada das economias emergentes no mercado mundial, capazes de comercializar produtos a preço significativamente inferior ao praticado pelas empresas nacionais, veio agravar esta situação. Este conjunto de fatores obrigou o setor nacional a evoluir no sentido de se adaptar à nova realidade do mercado, através da racionalização do processo produtivo, introdução de novos métodos produtivos e investimentos que se refletiram no aumento da produtividade, e consequentemente, no valor bruto da produção. Esta evolução levou a que o preço do calçado exportado subisse para 17.42 euros (referência ao ano de 2005), refletindo uma aposta nos segmentos de alta gama, principalmente na produção de calçado em couro (Silva, 2010).

A reorganização do setor do calçado foi realizada de forma aprofundada, tendo tido por base alterações nos modelos de negócio, a aproximação entre as atividades industrial e comercial, a focalização na exportação e a aposta na inovação, investigação e desenvolvimento tecnológico. Como resultado, assistiu-se ao desenvolvimento de marcas próprias em detrimento do fornecimento a empresas multinacionais e à produção de calçado de maior valor acrescentado com maior diferenciação em termos da qualidade. Esta foi a estratégia definida para o setor no seu plano de ação para o período de 2007 a 2013 (APPICAPS, 2007). Este conjunto de medidas teve um resultado muito positivo na evolução do setor uma vez que, de acordo com a publicação estatística mais recente da Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado, Componentes, Artigos em Pele e seus Sucedâneos (APICCAPS), a indústria do calçado atingiu no ano de 2014 um número de 1 430 empresas, o que representa cerca de 37 380 postos de trabalho. A produção anual atingiu, aproximadamente, 75 milhões de pares o que representou um

valor bruto de 1.884 milhões de euros, tendo a taxa de exportação atingido cerca de 98% da produção total (APICCAPS, 2015). Estes dados demonstram a tendência da indústria nacional para se afirmar em mercados com elevado poder de compra, em resultado da aposta do setor na produção de calçado de elevada performance tecnológica. Esta evolução levou à procura de nichos de mercado com maior exigência técnico-científica, valor acrescentado superior e elevados padrões de qualidade. Para além destes fatores, a evolução da consciência ambiental dos consumidores representa também um desafio aliciante para o setor, na medida em que a procura por produtos bio é uma realidade, constituindo uma oportunidade para o desenvolvimento de novos produtos. A certificação Biocalce, implementada pelo CTCP em 2008, a par com a certificação europeia Ecolable, são um reflexo da resposta a esta procura. Estas etiquetas garantem ao consumidor conforto, qualidade, resistência e durabilidade em produtos que usam exclusivamente materiais isentos de substâncias tóxicas para o utilizador e para o ambiente. Assim, a entrada nestes nichos de mercado é estratégica para o setor, sendo que cada vez mais produtores de calçado procuram esta certificação. Esta estratégia necessita de estar suportada por um forte investimento em investigação e desenvolvimento tecnológico (Kowalska et al., 2015; Silva, 2010).

Como forma de dar continuidade a esta estratégia, em 2015 foi elaborado um novo programa de ação para o setor, denominado de FOOTure 2020, onde se definem como principais áreas de intervenção a qualificação e rejuvenescimento da mão-de-obra, a aposta na inovação e na internacionalização. No que respeita à inovação mantêm-se o foco no desenvolvimento de novos materiais, com maior ênfase para os bio- e nano-materiais, componentes e dispositivos avançados, novos produtos e *designs*, equipamentos e processos. O desenvolvimento de novos produtos visa responder aos requisitos de segmentos de mercado específicos, nomeadamente calçado de saúde, bem-estar e segurança, calçado mais sustentável do ponto de vista ambiental, entre outros (APICCAPS, 2015).

2.2 O calçado

Os primeiros sapatos surgiram em 8000 A.C., assemelhando-se a uma espécie de sandália feita em madeira e palha, de acordo com alguns estudos (Trinkaus, 2008). No decorrer da História, o calçado serviu como elemento diferenciador entre classes sociais. No Antigo Egito, as sandálias eram produzidas em couro e tingidas de acordo com a classe social do seu utilizador. O faraó usava sandálias douradas e os elementos pertencentes à classe social alta sandálias em tons pastel. Aos escravos não era permitida a utilização

de qualquer tipo de calçado. De igual forma, na Grécia Antiga, os nobres usavam sandálias feitas com fios de ouro. Em Roma, o imperador Aurélio determinou que apenas ele e os seus descendentes poderiam usar sandálias romanas de cor vermelha. Já na Idade Média considerava-se que o tamanho do bico do sapato era equivalente ao prestígio social do seu utilizador (Volken, 2014).

As primeiras fábricas de calçado surgiram na Europa no século XVIII, transformando-o num acessório mais barato, e consequentemente, mais acessível à população em geral. No entanto, foi apenas no início do século XIX que os sapatos começaram a ser produzidos com o formato dos pés esquerdo e direito, antes desta data, eram produzidos com o mesmo formato acabando por adotar o formato do pé com o decorrer da utilização. Os primeiros sapatos desportivos foram produzidos no século XIX, após Elias Howe inventar a máquina de costura.

A transformação tecnológica do setor do calçado decorreu durante o século XX e desta resultou um conjunto de sistemas de construção de calçado que diferem principalmente na forma como é realizada a adesão da sola ao corte (parte superior do calçado) (Silva, 2010).

O calçado, de uma forma geral, pode ser definido como: “todos os artigos de *design* e solas aplicados para proteger e cobrir o pé” (Silva et al., 2007). As principais funções do calçado são o conforto e a proteção do pé perante fatores tais como o contato com superfícies rugosas e rígidas, a exposição a condições climatéricas e condições ambientais mais agressivas. Atualmente as expectativas e necessidades dos consumidores exigem calçado que integre tendências de moda com desempenho multifuncional, como por exemplo, apresentar um efeito barreira à água e outros líquidos, ter capacidade de isolamento térmico, possuir resistência à chama ou a microrganismos. A resposta da indústria a estes requisitos originou o desenvolvimento de uma grande variedade de materiais (têxteis, plásticos, borracha e couro) e de produtos que vão desde o calçado casual ao calçado técnico (por ex. calçado de segurança). Adicionalmente a estas exigências, a indústria do calçado está ainda sujeita a pressões de âmbito institucional, através de decretos de lei e diretivas que obrigam à alteração de processos e/ou limitam a utilização de determinados tipos de produtos, por exemplo a utilização de adesivos de base solvente.

A produção de calçado é realizada através de processos que envolvem alguma complexidade e dependentes do tipo de calçado a produzir. A etapa anterior à produção corresponde à modelação e consiste num conjunto de medições e ajustes que

determinam a razão e proporção dos componentes a utilizar. A etapa seguinte corresponde à construção do calçado e envolve um conjunto de operações distintas. A Figura 2.1 apresenta um exemplo das partes constituintes de uma bota de segurança. Habitualmente a parte superior é produzida pela empresa de calçado enquanto os componentes são produzidos pelas empresas de componentes inseridas no *cluster* da indústria do calçado. Os componentes não são comuns a todos os modelos e dependem da tipologia de calçado, sendo produzidos com base em materiais distintos e consequentemente através de processos diferentes. Apesar disto, geralmente o processo é constituído pelas seguintes etapas (Silva, 2010):

- Corte das partes que constituem a parte superior da peça;
- Operações de equalização, aplicação de telas e fitas de reforço (se aplicável);
- Costura da gáspea;
- Colagem do forro ao corte;
- Operações de aplicação das testeiras, contrafortes, ilhós, passadores e pintura de bordos (se aplicável);
- Colocação da gáspea sobre a forma (molde representativo do pé humano diferenciado para o modelo e tamanho);
- Aplicação da sola ao corte;
- Operações de desenformagem, aparação de linhas e pontas, e colocação da palmilha;
- Operações de acabamento e embalagem.



Figura 2.1 Componentes de uma bota de segurança (adaptado de <http://www.amaantanners.com/Feature.htm>, consultado em 2016).

2.3 Materiais utilizados na produção de calçado

Ao longo da história do calçado, assistiu-se à introdução de novos materiais, principalmente em solas, uma vez que o corte era produzido maioritariamente à base de couro. Até 1920 as solas eram produzidas a partir de borracha natural crepe. Nesta data introduziu-se no processo produtivo do calçado a borracha natural vulcanizada para produzir solas moldadas. Nas décadas seguintes e com o decorrer da II Guerra Mundial, assistiu-se ao desenvolvimento de solas baseadas em borrachas sintéticas, tais como a borracha estireno-butadieno (SBR). Na década de 50, desenvolveram-se as solas termoplásticas baseadas em policloreto de vinilo (PVC), seguindo-se, já na década de 60, a introdução da borracha sintética estireno-butadieno-estireno (SBS). Foi ainda no final desta década que os poliuretanos (PU) foram introduzidos na forma microcelular, como material para solas. Para além dos materiais já referidos, tem-se assistido ao longo dos anos à introdução de outros tipos na produção de solas, tais como poliésteres, etileno-vinil acetato (EVA), poliamidas, entre outros (Carter e Turner, 1999). Assim, a resposta da indústria às necessidades dos consumidores originou o desenvolvimento de uma grande variedade de materiais e de produtos que vão desde o calçado casual ao calçado técnico. A Tabela 2.1 apresenta um resumo dos materiais utilizados na produção das diferentes partes e componentes de vários tipos de calçado (Silva, 2010). Os materiais usados na construção do calçado dependem diretamente de três fatores:

- (i). O *design* estabelecido para cada modelo;
- (ii). A utilização final a que o calçado se destina;
- (iii). O processo de produção utilizado.

As necessidades dos consumidores variam de acordo com o seu perfil específico na medida em que os requisitos exigidos por um consumidor de calçado de desporto são diferentes de um outro que pretenda calçado de segurança. Na produção de calçado de baixo peso são frequentemente empregues materiais de baixa massa volúmica na palmilha e na entressola (0.2 a 0.4 g/cm^3) e de 0.6 g/cm^3 ou superior, na sola. Assim, os materiais possíveis para estas aplicações serão elastómeros microcelulares e materiais expandidos (de base PU, TR, EVA, PVC ou TPU). No entanto, este tipo de materiais não é válido para o calçado de segurança, uma vez que os materiais empregues deverão ter maior durabilidade, boas propriedades físicas e resistência química. Neste caso, os materiais a utilizar para a produção da sola são habitualmente: borracha de cloropreno, nitrílica, estireno-butadieno, PVC ou TPU de alta densidade. Relativamente ao processo de produção, se este envolver a injeção direta da sola ao corte, utilizam-se

frequentemente materiais termoplásticos. No entanto, se o processo envolver a colagem da sola ao corte não há restrição no tipo de material a utilizar (Silva, 2010).

Tabela 2.1 Materiais utilizados na produção de diferentes tipos de calçado (adaptado de Silva, 2010).

Parte do calçado	Componentes	Materiais
Corte	Espelho Pala Gola Corte Talão	Couro, têxteis
Sola	Biqueira	Aço, alumínio ou materiais compósitos
	Sola Relevo	Borracha, borracha termoplástica (TR), etileno-acetato de vinilo (EVA), poli(cloreto de vinilo) (PVC), poliuretano termoplástico (TPU)
	Palmita de proteção	Aço, Kevlar®
	Tacão	Borracha, TPU

2.4 Os poliuretanos no setor do calçado

Os materiais de base poliuretano (PU) utilizados na produção de calçado são muito diversificados; incluem adesivos para a colagem de diversos componentes, poliuretanos microcelulares para produção de solas e poliuretanos termoplásticos para a produção de solas e tacões.

2.4.1 Química dos poliuretanos

Os poliuretanos são polímeros que contêm o grupo uretano (também denominado carbamato). O grupo uretano resulta da reação do grupo isocianato (NCO) com o grupo hidroxilo (OH). De salientar, que o grupo uretano não é na maior parte dos casos, o grupo funcional maioritário. A gama alargada de propriedades destes materiais advém da capacidade de incorporar outros grupos funcionais na cadeia do polímero. De uma forma geral, os isocianatos reagem com compostos que apresentam na sua constituição átomos de hidrogénio ativos, sendo a sua reatividade relativa a seguinte: $R-NH_2 > R-OH > H_2O > C_6H_5-OH > RSH > RCOOH$.

Além da reação com os grupos hidroxilo, os isocianatos reagem com aminas formando ureias, com a água formando um intermediário que depois se decompõe numa amina e CO_2 e com ácidos orgânicos formando uma amida e libertando também CO_2 .

Adicionalmente, e em determinadas condições de síntese, o grupo isocianato tem a capacidade de reagir com o grupo uretano formando alofanatos e com os grupos ureia formando biuretos. Estes grupos introduzem pontos de reticulação química no poliuretano (Szycher, 2013). Assim, quando se pretende obter poliuretanos lineares, deve evitar-se a formação destas ligações. Os alofanatos formam-se a temperaturas moderadas (na presença de isocianato em excesso) mas também na gama de temperaturas 120-150°C e a formação de biuretos ocorre a temperaturas entre 100-150°C. A estabilidade térmica das ligações alofanato e biureto é baixa, dissociando-se nos seus componentes originais acima de 150°C (Petrovic e Ferguson, 1991). De forma a evitar a ocorrência de reticulação (formação de grupos alofanato e biureto), a temperatura de síntese dos poliuretanos não deve exceder os 80°C. Outra das variáveis a controlar é a razão de grupos reativos NCO/OH. A Tabela 2.2 mostra um resumo das reações do grupo isocianato e os produtos formados.

Tabela 2.2 Principais reações do grupo isocianato e produtos formados.

Reagente	Reação	Tipo de ligação
Álcoois	$R-NCO + R'-OH \Rightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'$	Uretano
Aminas	$R-NCO + R'-NH_2 \Rightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NHR'$	Ureia
Água	$R-N=C=O + H-O-H \Rightarrow$ $\left[\begin{array}{c} R-N-C-OH \\ \quad \parallel \\ H \quad O \end{array} \right] \Rightarrow RNH_2 + CO_2^{\uparrow}$ $R-N=C=O + RNH_2 \Rightarrow R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-R$	Ureia
Ácidos	$R-NCO + R'-COOH \Rightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R' + CO_2^{\uparrow}$	Amida
Uretano	$R-NCO + R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR' \Rightarrow R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'$ $\quad \quad \quad \mid$ $\quad \quad \quad CONHR$	Alofanato
Ureia	$R-NCO + R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-R' \Rightarrow R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-R'$ $\quad \quad \quad \mid$ $\quad \quad \quad CONHR$	Biureto

A versatilidade dos materiais pertencentes à classe dos poliuretanos advém da capacidade de incorporar outros grupos funcionais na cadeia do polímero, resultando em materiais com propriedades muito distintas que variam desde termoendurecíveis até elastómeros flexíveis. Como resultado, existe uma vasta gama de produtos disponíveis no mercado adequados para diversas aplicações, exigindo a sua química de síntese e sistema químico alguma especificidade.

A Figura 2.2 mostra a produção de materiais de base poliuretano na Europa, Médio Oriente e África que correspondeu, no ano de 2013, a um volume de 5.76 milhões de toneladas, sendo as espumas flexíveis (36%) o material mais produzido, seguindo-se as espumas rígidas (32%) e os revestimentos (14%). Para além disto, a classe dos elastómeros corresponde a cerca de 8% da produção, enquanto que os adesivos e vedantes atingiram os 6% da produção total de PU. A procura de elastómeros e de adesivos aumentou neste período, devido, principalmente, ao aumento sua utilização nas indústrias automóvel e do calçado (IALConsultants, 2014). De notar que nesta análise de mercado os elastómeros de poliuretano e os poliuretanos termoplásticos elastoméricos estão incluídos na classe definida genericamente como “elastómeros”.

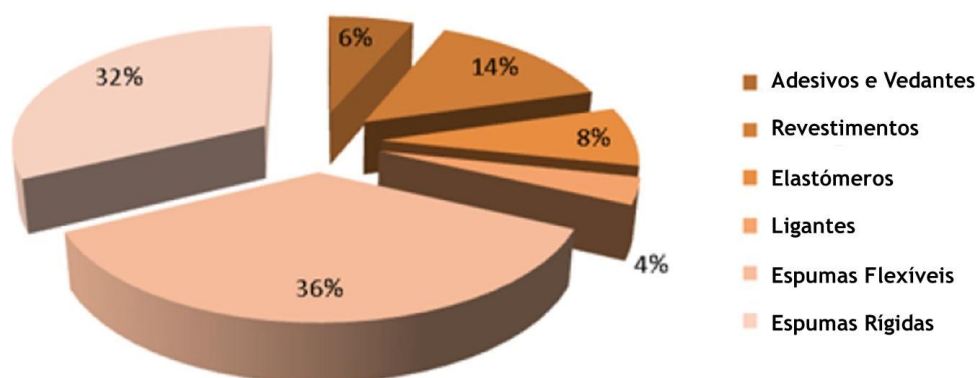


Figura 2.2 Produção de poliuretanos na Europa, Médio Oriente e África, no ano de 2013 (Adaptado de IALConsultants, 2014).

2.4.2 Poliuretanos no contexto da produção de solas

Na indústria do calçado, os poliuretanos termoplásticos (TPUs) são aplicados principalmente na produção de solas e tacões através do processo de moldagem por injeção representando, de acordo com os dados mais recentes, cerca de 34% da totalidade dos TPUs produzidos a nível mundial (IALConsultants, 2016).

A utilização de TPUs neste setor, e em outras áreas industriais, tem aumentado consideravelmente no mercado mundial, devendo-se este crescimento, maioritariamente, à sua utilização na substituição de outros materiais com propriedades inferiores e/ou sujeitos a restrições e à procura por materiais mais leves. Adicionalmente, o aparecimento de novas áreas de aplicação, tais como a da impressão 3D impulsiona atualmente a procura de novos tipos de TPUs, nomeadamente TPUs expandidos (MarketsandMarkets, 2016; IALConsultants, 2016).

A utilização dos TPUs em aplicações de elevada performance deve-se principalmente à sua versatilidade única no que respeita à gama de densidades e durezas, associada às excelentes propriedades físicas e durabilidade. Estes fatores têm permitido aos produtores de calçado desenvolver uma vasta gama conceitos e *designs* para várias tipologias de calçado (Camargo et al., 2002). Por outro lado, a revisão dos critérios da certificação europeia de calçado Ecolabel, feita em 2015, iniciou a discussão sobre restrição do uso de componentes baseados em PVC, resultando na procura de soluções alternativas para a sua substituição por outros materiais, nomeadamente por TPUs (Kowalska et al., 2015).

Os poliuretanos microcelulares são usados em várias áreas industriais, sendo as principais a indústria automóvel e a do calçado. De entre os vários fatores promotores para a sua utilização estão o baixo peso e as excelentes propriedades de absorção de impacto e isolamento térmico. Este tipo de materiais é constituído por uma estrutura celular contendo maioritariamente células fechadas. Correspondem a cerca de 40% dos poliuretanos elastoméricos produzidos a nível mundial, sendo a indústria do calçado o seu maior utilizador. Estes materiais possuem uma massa volúmica média que varia entre 0.4 e 0.8 g/cm³. O diâmetro máximo das células é de cerca de 100 µm e a densidade celular varia entre 10⁷ e 10⁹ células/cm³ (Engels et al., 2013; Sun et al., 2015). Este tipo de materiais é utilizado no setor do calçado para produção de solados, principalmente solados para calçado de segurança, podendo ser produzidos com densidades variadas (baixa, média ou alta), sendo estes designados por solados de mono-densidade. O solado pode também ser composto por materiais de densidade diferente (PU de alta densidade injetado diretamente sobre outro de baixa densidade), sendo denominado por solado de bi-densidade. Esta estratégia é normalmente utilizada para incrementar o conforto e diminuir o peso do calçado produzido. Neste processo, o poliuretano microcelular é produzido através de um processo de RIM (*reaction injection molding*), no qual os componentes reativos líquidos são injetados e misturados à entrada do molde seguindo-se da reação química para formação e cura do material (usualmente 2 a 3 minutos). O

calçado produzido com este tipo de solados é feito através da injeção direta da sola ao corte.

2.4.3 Poliuretanos no contexto da produção de adesivos

O processo produtivo do calçado requer uma grande variedade de adesivos e processos de colagem para unir os vários componentes que constituem a peça. A utilização de um adesivo específico depende da tipologia do calçado, das etapas do processo de construção e dos materiais empregues. Um dos principais requisitos impostos aos adesivos é a formação de uma união robusta e durável. Os adesivos utilizados na produção de calçado devem cumprir os seguintes requisitos (Petrie, 2007):

- Permitir o controlo preciso da viscosidade;
- Ter um tempo aberto (tempo ótimo decorrido entre a aplicação do adesivo ao substrato e a formação da união) adequado;
- Apresentar uma boa razão entre a adesão ao substrato e a coesão da união;
- Ter um bom desempenho a baixa temperatura;
- Ser resistente à água;
- Ter excelente durabilidade e resistência ao envelhecimento;
- Apresentar capacidade de união a diferentes tipos de substratos.

Quanto aos adesivos utilizados, existem três tipos principais (Petrie, 2007):

- Adesivos em solução (aquosa ou orgânica): apresentam um teor de sólidos entre 15 e 50%. O processo de união deste tipo de adesivos está relacionado com a evaporação do solvente e a cristalização do polímero. Estes adesivos caracterizam-se por proporcionar uma boa molhabilidade da maioria dos substratos e por apresentar capacidade de aderência inicial (pegajosidade ou *tack*) antes de ocorrer a evaporação total do solvente.
- Adesivos termofusíveis (*hot-melt*): são aplicados a temperaturas elevadas (cerca de 200°C) em estado líquido e atuam por solidificação através da diminuição da temperatura. O processo de união destes adesivos ocorre num curto intervalo de tempo.
- Adesivos reativos: são habitualmente constituídos por dois componentes que reagem entre si e com os substratos, após a etapa de mistura. São usados em etapas do processo que requerem a formação de uniões adesivas fortes e resistentes às condições ambientais.

Os adesivos de base solvente são baseados em policloropreno, neopreno, estireno-butadieno e poliuretano, enquanto os de base aquosa são principalmente de base poliuretano e dispersões de borracha natural ou sintética. Uma das maiores vantagens dos adesivos de base solvente está relacionada com a facilidade de utilização (Martínez, 1998). No entanto, é importante realçar que as restrições ambientais impostas nos últimos anos aos adesivos de base solvente, nomeadamente no que respeita ao teor de compostos orgânicos voláteis (COV) libertados, vieram incrementar a importância dos adesivos de base aquosa. A legislação europeia limitou a quantidade máxima de COV na produção de calçado a 18g COV/par de sapatos (Kowalska et al. 2015). Relativamente aos adesivos termofusíveis, os aplicados com mais frequência são as poliolefinas, copolímeros EVA e SBS, poliamidas, poliésteres e poliuretanos. A maior desvantagem que a sua utilização apresenta está relacionada com a temperatura elevada necessária para a aplicação devido ao facto de, na maioria das etapas de produção do calçado, ser necessário formar uniões entre materiais orgânicos que não suportam temperaturas desta ordem (Martínez, 1998). Os adesivos reativos são maioritariamente de base poliuretano e poliésteres insaturados. Apresentam como principal vantagem a formação de uniões com elevada coesão devido às ligações químicas com os substratos, tendo no entanto como maior desvantagem um tempo de vida útil muito curto, sendo necessário controlar intensivamente os tempos de mistura e aplicação (Petrie, 2007).

As operações de construção do corte envolvem um conjunto de etapas onde são utilizados diferentes tipos de adesivos (Figura 2.3). Os componentes que constituem o corte são habitualmente aplicados através de colagem seguida de costura. Geralmente, nesta etapa, a aplicação de adesivos é realizada de forma manual através de pincel ou *spray*. Os adesivos de base aquosa são utilizados para fixar componentes tais como o forro ou a gola. Os adesivos termofusíveis são aplicados para fixar materiais de reforço, através de um processo de compressão sob temperatura. As costuras de menor dimensão são habitualmente reforçadas através da aplicação de adesivos de poliuretano de base solvente. A aplicação da sola ao corte através da união adesiva é convencionalmente realizada através de um processo de ativação a quente. Numa primeira etapa o adesivo é aplicado ao corte e sujeito a secagem para endurecer as fibras do material usado (sendo o couro o mais utilizado). Após a secagem, efetua-se uma nova aplicação do adesivo seguindo-se uma etapa de reativação por aquecimento. Posteriormente, a sola é fixada ao corte através de compressão a quente. A etapa de acabamento corresponde à fixação de palmilhas e outros componentes internos que entrarão em contato direto com o pé. A colagem destes materiais é convencionalmente realizada com adesivos de base aquosa (Petrie, 2007).

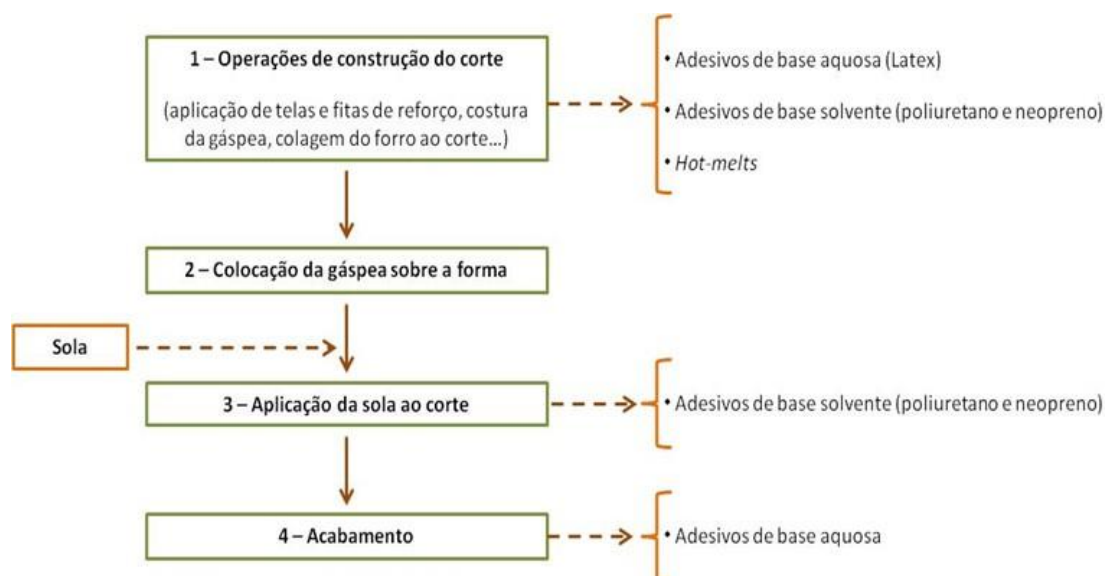


Figura 2.3 Etapas da construção do calçado onde são realizadas operações de colagem e tipos de adesivos utilizados (adaptado de Petrie, 2007).

No caso particular dos adesivos de poliuretano de base aquosa, estes estão incluídos nos produtos genericamente denominados por dispersões aquosas de poliuretano (PUD), que inclui adesivos e revestimentos (incluindo tintas). No que respeita à sua produção a nível mundial, a estimativa feita para o ano de 2014 aponta para cerca de 290 600 toneladas correspondendo a um aumento global de cerca de 9,2% desde 2012. De acordo com um estudo de mercado de 2015, esta produção deverá manter uma taxa crescimento anual de 5,6%, durante os próximos cinco anos. Este crescimento é impulsionado principalmente pelas imposições legais no que respeita à emissão COV para a atmosfera e contacto dos utilizadores dos produtos finais com substâncias de elevado nível de toxicidade (nomeadamente co-solventes e catalisadores), sendo a UE e os EUA os maiores legisladores (IALConsultants, 2015). O facto de as PUD serem formuladas em base aquosa, portanto isentas ou incluindo apenas quantidades residuais de solventes orgânicos, minimizando os problemas de inflamabilidade e toxicidade associados aos produtos de base solvente, permitindo cumprir as imposições legais no que respeita à libertação destes. Adicionalmente, as excelentes propriedades das PUD, nomeadamente resistência à abrasão e ao risco, elevada elasticidade, boa resistência térmica e química, boa aderência à maior parte dos substratos (principalmente a metais), boa compatibilidade com pigmentos, boas propriedades óticas, entre outras, têm impulsionado a sua utilização em várias áreas industriais em detrimento dos tradicionais produtos de base solvente. No que concerne às principais áreas de aplicação, de acordo com dados de 2015, a utilização como revestimentos industriais de madeira e de

componentes automóvel representa um consumo de cerca de 45% das PUD produzidas, seguindo-se a utilização como revestimento aplicado nas indústrias têxtil e dos couros (28%) surgindo em terceiro lugar os adesivos (17%) (IALConsultants, 2015).

As PUD são definidas como um sistema coloidal binário no qual as partículas estão dispersas num meio aquoso contínuo (Kim, 1996). As PUD são formadas por partículas esféricas de diâmetro inferior a 5 μm estabilizadas em água, sendo estas constituídas por cadeias lineares de poliuretano e/ou poliuretano-ureia de elevada massa molecular. Os primeiros poliuretanos solúveis em água foram sintetizados pela primeira vez na década de 1960, através da incorporação de grupos iónicos hidrófilos na cadeia molecular que permitiam a auto dispersão do polímero, formando partículas capazes de permanecerem estáveis por longos períodos de tempo. Neste campo, é necessário salientar o trabalho pioneiro desenvolvido por Dieterich e colaboradores da Bayer A.G. que lançaram e consolidaram as bases do desenvolvimento comercial das dispersões aquosas de poliuretano (Kim, 1996). Desde o final da década de 70 até à atualidade assistiu-se a um forte desenvolvimento na área das dispersões aquosas de poliuretano.

Esta evolução é devida em grande parte às imposições legais já referidas, as quais tiveram um papel crucial no desenvolvimento de novas soluções processuais que permitem o cumprimento das limitações a que estes produtos foram recentemente sujeitos. As imposições mais importantes limitam a presença de solventes orgânicos, a quantidade do principal co-solvente utilizado no processo, N-metil-2-pirrolidona (NMP), e os catalisadores à base de estanho di-substituído, em particular o dilaurato de dibutilestanho (DBTDL). Estas alterações obrigaram a uma redefinição do principal processo de síntese, de forma a possibilitar a obtenção de dispersões que cumpram as restrições impostas. Neste contexto, o Capítulo 4 foca o trabalho realizado no desenvolvimento de adesivos de base aquosa poliuretano-ureia isentos de compostos voláteis e co-solvente. Este trabalho envolveu numa primeira fase o estudo dos sistemas químicos possíveis e dos principais processos de síntese: processo da acetona (patenteado pela Bayer) e processo do pré-polímero. Numa segunda etapa procedeu-se à síntese de PUD isentas de solventes orgânicos voláteis através do processo do pré-polímero, e numa terceira etapa, desenvolveu-se o processo modificado do pré-polímero para produção de PUD isentas de co-solvente, utilizando um catalisador alternativo ao DBTDL.

2.5 Referências

Abrunhosa, A., Moura E Sá, P., 2008. Are TQM principles supporting innovation in the Portuguese footwear industry. *Technovation* 28(4), 208-221.

Amaan Tanners (www.amaantanners.com/Feature.htm) (Consultado em 2016)

APICCAPS, 2015. Footure 2020 Plano Estratégico - Cluster do Calçado.

APICCAPS, 2011. Monografia estatística 2010.

APPICAPS, 2007. Plano estratégico 2007-2013.

Carter, A.R., Turner, R.H., 1999. Thermoplastic rubber as a shoe soling. *Rubber World* 221(3), 42-44, 47.

Engels, H.W., Pirkel, H.G., Albers, R., Albach, R. W., Krause, J., Hoffmann, A., Casselmann, H., Dormish, J., 2013. Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. *Angewandte Chemie - International Edition* 52(36), 9422-9441.

IALConsultants, 2014. Polyurethanes, chemicals and products in Europe, Middle East and Africa. (www.ialconsultants.com) (Consultado em novembro de 2016).

IALConsultants, 2015. Global Overview of the Polyurethane Dispersions (PUD) Market. (www.ialconsultants.com) (Consultado em setembro 2016).

IALConsultants, 2016. Global Overview of the Thermoplastic Polyurethane (TPU) Market. (www.ialconsultants.com) (Consultado em setembro 2016).

Kim, B.K., 1996. Aqueous Polyurethane Dispersion. *Colloid Polymer Science* 274, 599-611.

Kowalska, M., Kaps, R., Wolf, O., 2015. EU Ecolabel criteria for Footwear Final Technical Report. Joint Research Center, European Commission.

MarketsandMarkets (www.marketsandmarkets.com) (Consultado em setembro 2016).

Martínez, J.M.M., 1998. Adhesión y Uniones Adhesivas. Red Temática CYTED, Universidade de Alicante, Alicante, Espanha

Petrie, E.M., 2007. The Role of Adhesives in the Shoe Industry.

specialchem4adhesives.com, 2-5.

Petrovic, Z.S., Ferguson, J., 1991. Polyurethane elastomers. *Progress in Polymer Science* 16, 695-836.

Silva, R.M, 2010, *Modificação e Caracterização de Vulcanizados de Borracha para Diferentes Aplicações em Solados para Calçado*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

Silva, R.M. Pinto, V. V., Freitas, F., Ferreira, M. J., 2007 Characterisation of Barrier Effects in Footwear, in *Multifunctional Barriers for Flexible Structure*, Duquesne, S., Magniez, C., Camino, G. (Eds). Material Science, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp 229-268.

Sun, X., Kharbas, H., Peng, J.,Turng, L.S., 2015. A novel method of producing lightweight microcellular injection molded parts with improved ductility and toughness. *Polymer* 56,102-110.

Szycher, M., 2013. Basic Concepts in Polyurethane Chemistry and Technology, in: *Szycher Handbook of Polyurethanes*. CRC Press, Boca Raton, EUA.

Trinkaus, E., 2008. Anatomical evidence for the antiquity of human footwear. *Journal of Archaeological Science* 35(7),1928-1933.

Volken, M., 2014. *Archaeological Footwear: Development of Shoe Patterns and Styles from Prehistory till the 1600's*. (www.google drive.com).

3 Desenvolvimento de soluções visando o incremento da biodegradação de TPUs

Este capítulo está focado no estudo de diferentes estratégias para incrementar a biodegradação de poliuretanos termoplásticos (TPU) utilizados para a produção de solados. Numa fase inicial efetuou-se a seleção dos microrganismos com maior capacidade de biodegradação do TPU base, recorrendo a testes em placa e utilizando fungos e bactérias isolados e associados em consórcios. Avaliaram-se diferentes estratégias para incrementar a biodegradação do TPU base, incluindo o envelhecimento com radiação UV (durante 52 e 120 horas) que pode ser utilizado como pré-tratamento. Foi testada a incorporação de dois aditivos comerciais de diferente composição (teor testado: 10% (m/m)). Neste estudo os resultados da biodegradação em placa e em solo, evidenciaram um efeito pouco significativo. Noutra etapa do trabalho o TPU de base foi modificado por incorporação de 4% (m/m) de três aditivos de origem natural: lenhina, celulose e amido. Os testes efetuados indicaram uma biodegradação superior, tendo-se atingido a desintegração ao quarto mês de teste em solo a 58°C, para a amostra TPU+4% lenhina. Estas conclusões foram também comprovadas pelos estudos de FTIR realizados. Assim, selecionou-se a formulação TPU+4% lenhina para a produção de protótipos de solados. Posteriormente procedeu-se à avaliação das suas propriedades físico-mecânicas. Os resultados obtidos mostraram que os solados produzidos com esta formulação apresentaram propriedades que cumprem completamente as especificações padrão impostas para a aplicação em solas de calçado.

3.1 Enquadramento do problema e solução proposta

Atualmente a acumulação de resíduos de origem polimérica representa um grave problema ambiental a nível mundial. De facto, no desenvolvimento dos primeiros materiais poliméricos procurava-se aumentar a sua estabilidade perante os mais diversos fatores ambientais, de forma prolongar o seu tempo de vida útil. Em resultado da atratividade destes materiais, dado a sua durabilidade, nas últimas décadas assistiu-se à sua utilização intensiva e consequente acumulação de resíduos a nível global. De acordo com os dados publicados em 2015 pela Associação Europeia de Produtores de Plásticos (PlasticsEurope) em parceria com a Associação Europeia das Organizações de Reciclagem e Recuperação de Plásticos (EPRO), em 2013 produziram-se 299 milhões de toneladas de plásticos a nível mundial. A nível europeu a produção correspondeu a 57 milhões de toneladas (PlasticsEurope, 2016).

As estratégias convencionais de eliminação e tratamento de resíduos, nomeadamente deposição em aterros e incineração, não são consensuais e tem gerado elevada controvérsia devido à libertação de poluentes para o solo, efluentes e atmosfera. Adicionalmente, a reciclagem pode revelar-se uma alternativa limitada para os materiais poliméricos devido à grande diversidade existente. Neste contexto, a PlasticsEurope e a EPRO divulgaram em 2015, dados relativos à gestão destes resíduos em 2012, que mostram a nível europeu volumes na ordem de 25.2 milhões de toneladas, dos quais 26% foram reciclados, 36% foram utilizados para recuperação energética e apenas 38% foram depositados em aterro. O mesmo estudo efetua ainda um balanço anual, contabilizado desde 2006, que mostra que a recuperação energética e a reciclagem aumentaram 27 e 40%, respetivamente, enquanto a deposição em aterros diminuiu 26%, num período de 6 anos (PlasticsEurope, 2016).

Tendo em consideração que o respeito pelo ambiente é um ponto capital no desenvolvimento sustentável, tornou-se também necessário redefinir estratégias, processos e produtos de forma a preservar os recursos fósseis e a reduzir o nível de poluição. É assim essencial que a produção industrial reduza o consumo energético e, principalmente, que as matérias-primas sejam prioritariamente derivadas de fontes naturais renováveis. Neste contexto, biodegradação dos materiais poliméricos no final da sua vida útil, representa uma alternativa de grande importância, tendo vindo a ser alvo de diversos estudos. O desenvolvimento de polímeros com características de degradabilidade deve ser efetuada tendo em consideração que estes deverão possuir

propriedades adequadas ao seu tempo de vida útil, de acordo com cada área de utilização, e facilmente biodegradados findo o período de utilização (Lucas et al., 2008).

De entre a extensa gama de materiais usados na produção do calçado, os de origem polimérica estão entre os mais utilizados, uma vez que possuem uma gama de propriedades ampla em termos de resistência mecânica, leveza, durabilidade e resistência à degradação. No que respeita aos TPUs, estes são aplicados principalmente na produção de solas e tacões através do processo de moldagem por injeção representando, de acordo com dados de 2016, cerca de 34% dos componentes produzidos a nível mundial neste setor industrial (IALConsultants, 2016). A utilização de TPU, neste setor e em outras áreas industriais, tem aumentado consideravelmente devendo-se este crescimento no mercado mundial maioritariamente à sua utilização na substituição materiais poliméricos sujeitos a limitações ou outros com propriedades inferiores (MarketsandMarkets, 2016).

No contexto das preocupações ambientais e promoção de uma indústria mais sustentável, o setor do calçado tem vindo a desenvolver estratégias para reduzir o seu impacto ambiental. Assim, a utilização de matérias-primas de origem natural, i.e. baseadas em fontes de carbono renováveis, têm sido consideradas com um interesse crescente, dado que contribuem com um valor intrínseco de uma pegada de carbono reduzida na análise do ciclo de vida, de acordo com um desenvolvimento sustentável. Desta forma, é expectável que os materiais produzidos futuramente, incluindo os componentes para calçado, incorporem cada vez mais matérias-primas geradas a partir da biomassa (Charlon et al., 2014). Adicionalmente, as opções de desenvolvimento de soluções de materiais biodegradáveis é também um tópico de interesse em que este setor tem investido. Assim, na sequência do projeto mobilizador NEWALK - Materiais, componentes e tecnologias para o calçado do futuro, foi proposto trabalhar no desenvolvimento de soluções de TPUs mais biodegradáveis para o setor do calçado. Este capítulo apresenta os resultados principais das atividades desenvolvidas visando o objetivo proposto que passou por soluções que utilizam aditivos comerciais e aditivos de origem natural para incrementar as características de biodegradação de materiais de base TPU, correntemente utilizados pela indústria do calçado na produção de solados.

3.2 Revisão bibliográfica

Nesta secção apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os mecanismos de degradação dos materiais poliméricos, as principais estratégias para incrementar a sua biodegradação e as metodologias utilizadas para na sua avaliação.

3.2.1 Descrição do processo de degradação dos materiais poliméricos

A implementação de estratégias para incrementar a biodegradação dos polímeros implica que, numa primeira fase, seja estudado o processo de degradação e os seus principais mecanismos. O processo de degradação dos materiais poliméricos ocorre mediante vários mecanismos isolados ou combinados (fotolítico, térmico, mecânico, hidrolítico, oxidativo ou biológico), sendo que a degradação final ocorre exclusivamente através do processo biológico de mineralização. Isto significa que pode ocorrer por ação de fatores bióticos, abióticos, ou por via da combinação de ambos, devendo decorrer sem libertação de derivados tóxicos para o ambiente (Krzan et al., 2006). O processo de degradação é definido pela Sociedade Americana de Materiais e Testes (ASTM) e pela Organização Internacional de Normalização (ISO) como “um processo irreversível que origina alterações significativas na estrutura de um material sendo caracterizado tipicamente pela perda de propriedades (integridade, peso molecular, estrutura química e resistência mecânica) e/ou fragmentação. A degradação é afetada pelas condições ambientais e é composta por uma ou mais etapas que decorrem durante um determinado período de tempo” (Krzan et al., 2006). A Figura 3.1 mostra a representação esquemática do processo de degradação no ambiente. Este processo é constituído por duas etapas: a desintegração e a mineralização. A etapa de desintegração está associada à deterioração das propriedades mecânicas e resulta da ação de mecanismos e fatores tais como o calor (degradação térmica), luz solar (fotodegradação), presença de oxigénio (degradação oxidativa), presença de água (degradação hidrolítica), tensão mecânica (degradação mecânica) e presença de microrganismos (biodegradação). Os fragmentos gerados na desintegração são posteriormente reduzidos ao nível molecular por ação dos microrganismos, gerando CO₂, água, biomassa e CH₄ (condições anaeróbias), constituindo esta a etapa de mineralização (Krzan et al., 2006; Shah et al., 2008).

No que concerne aos mecanismos de degradação, estes requerem condições químicas e/ou físicas específicas podendo ocorrer de forma individual ou simultânea, sendo úteis devido aos efeitos sinérgicos, funcionando como pré-tratamento para diminuir a

dimensão molecular do polímero e consequentemente facilitar o ataque microbiano. Cada um desses mecanismos apresenta as seguintes características:

- **Degradação térmica:** ocorre quando a energia fornecida é suficiente para promover a cisão das ligações de carbono e, consequentemente, a fragmentação das cadeias moleculares do polímero originando a sua despolimerização. A ordem pela qual decorrem estes processos está relacionada com a presença de moléculas e/ou ligações químicas mais fracas, presença de vestígios de iniciador, ou de grupos éter e peróxido. (Krzan et al., 2006; Lucas et al., 2008; Singh e Sharma, 2008);
- **Fotodegradação:** consiste no processo de degradação iniciado por ação da radiação ultravioleta (UV) da luz solar (290-400 nm) uma vez que esta possui energia suficiente para provocar a cisão das ligações químicas. O comprimento de onda UV que afeta um dado polímero depende das ligações químicas presentes na sua estrutura significando que a degradação é maximizada quando este é exposto a diferentes comprimentos de onda em simultâneo. Origina principalmente a redução das propriedades mecânicas e modificações do peso molecular e sua distribuição. A fotodegradação é favorecida quando existem grupos funcionais fotossensíveis ou pela presença de aditivos pro-oxidantes (introduzidos intencionalmente com a finalidade de promover a degradação). Estes aditivos absorvem a energia fornecida pela radiação UV, gerando radicais livres que posteriormente atacam a cadeia molecular de forma aleatória rompendo as ligações covalentes. Se o ataque ocorrer ao longo da cadeia e resultar na formação de pares de radicais, a reação é chamada Norrish tipo I. Caso a reação ocorra ao nível dos grupos terminais com formação de pares saturados ou insaturados por transferência do hidrogénio, a reação é denominada Norrish tipo II. Em ambos os casos, os radicais ativos reagem com a cadeia polimérica provocando a rutura de ligações e rearranjo molecular, incrementando consequentemente a fotodegradação (Lucas et al., 2008; Singh e Sharma, 2008);
- **Degradação oxidativa:** de uma forma geral, o oxigénio atmosférico (na forma de O_2 ou O_3) ataca as ligações covalentes (principalmente as ligações $C=C$), originando radicais livres que participam posteriormente no ataque à cadeia molecular provocando a sua decomposição. A resistência do polímero à degradação oxidativa está dependente, maioritariamente, da estrutura molecular sendo as regiões amorfas as mais suscetíveis a este processo (Lucas et al., 2008; Singh e Sharma, 2008);

- **Degradação hidrolítica:** o material polimérico adsorve a umidade presente no ambiente favorecendo a degradação dos grupos funcionais hidrolisáveis existentes na cadeia molecular (éster, anidrido, ureia, uretano, entre outros), originando a consequente cisão das cadeias poliméricas. De notar ainda que a hidrólise depende da temperatura, pH e tempo de exposição (Krzan et al., 2006; Lucas et al., 2008);
- **Degradação mecânica:** ocorre devido à aplicação de forças mecânicas (compressão, tensões de corte, tração, etc.) suficientemente intensas para provocar a rutura física do polímero, originando radicais livres que, na presença do O₂ atmosférico, são oxidados participando então na degradação das ligações químicas deste. A rutura do polímero ocorre maioritariamente ao nível das regiões amorfas. A degradação mecânica pode também ser utilizada como um agente de degradação física efetivo. Este é o caso da moagem que pode ser utilizada para reduzir a granulometria dos artigos poliméricos no final da sua utilização facilitando a sua deposição em aterros ou a reciclagem (Krzan et al., 2006; Lucas et al., 2008; Singh e Sharma, 2008);
- **Biodegradação:** resulta da ação degradativa das enzimas produzidas por microrganismos sobre as ligações covalentes da cadeia molecular polimérica. Apesar desta definição genérica, a biodegradação é um processo bastante complexo sendo constituído por várias etapas distintas (Krzan et al., 2006; Lucas et al., 2008; Shah et al., 2008; Zee e Innocenti, 2005).

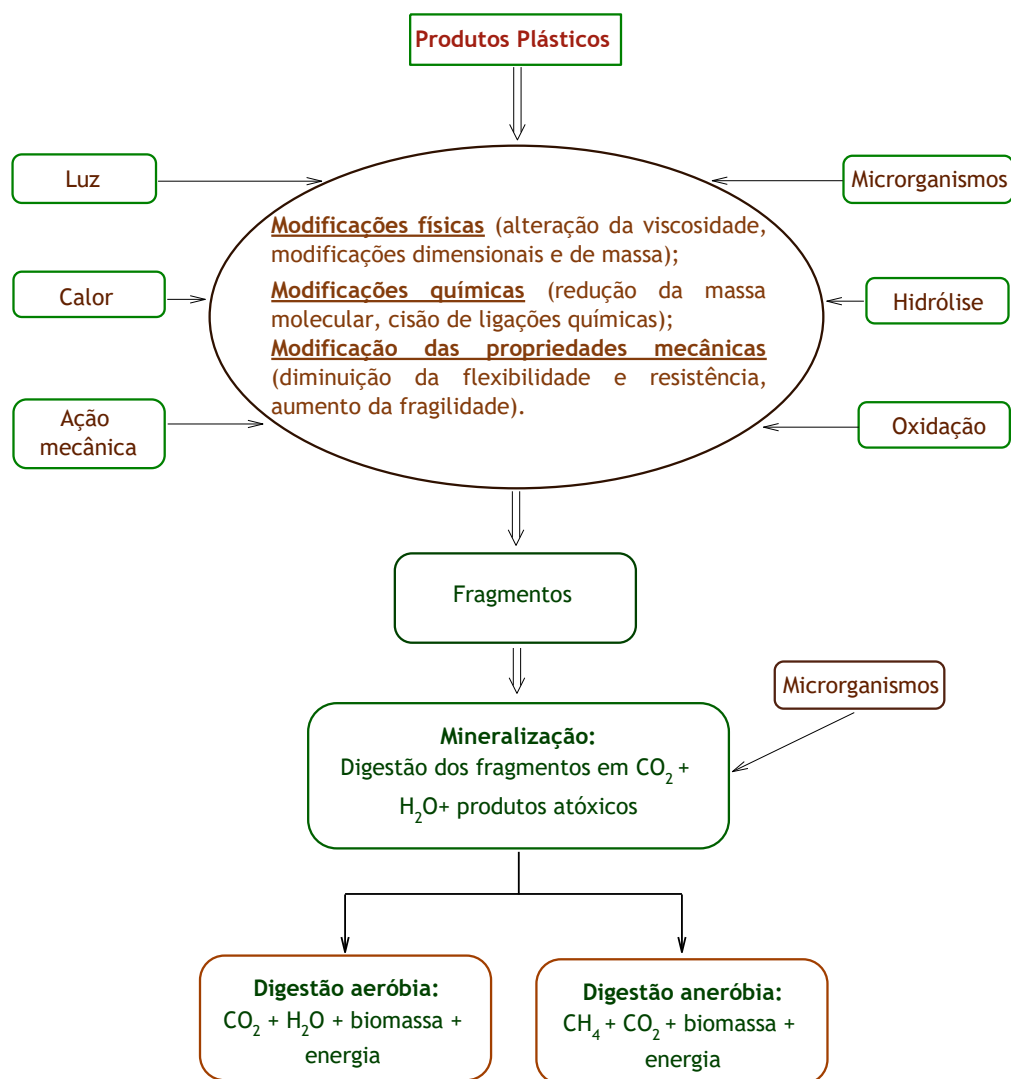


Figura 3.1 Representação esquemática do processo de degradação de materiais plásticos no ambiente (adaptado de Krzan et al., 2006).

3.2.2 Mecanismo de degradação biológica (biodegradação)

O mecanismo de biodegradação dos polímeros, representado de forma esquemática na Figura 3.2, é em geral um processo complexo sendo constituído pelas quatro etapas descritas seguidamente (biodeterioração, despolimerização, assimilação e mineralização) ocorrendo de forma sequencial:

- **Biodeterioração:** resulta da ação das comunidades microbianas isoladas ou associadas a fatores abióticos originando a fragmentação do polímero. A diversidade de microrganismos envolvidos na biodeterioração é muito vasta, podendo associar-se para formar consórcios com uma estrutura organizada promovendo ações sinérgicas, incrementando significativamente a capacidade de degradação (Lucas et al., 2008; Shah et al., 2008);

- **Despolimerização:** as enzimas produzidas pelos microrganismos degradam as cadeias poliméricas reduzindo a sua massa molecular, gerando sucessivamente oligômeros, dímeros e monómeros. Contudo, devido à insolubilidade em água e à dimensão molecular da maior parte dos polímeros sintéticos, os microrganismos não têm capacidade de transportar estas moléculas diretamente para o interior das células onde a maior parte dos processos bioquímicos ocorre, tornando necessária a produção de enzimas extracelulares para promover a sua degradação. Estas enzimas extracelulares atuam na superfície do polímero provocando a sua erosão. No que respeita à função das endoenzimas, i.e. as enzimas produzidas no interior das células, estas também participam na despolimerização mas de forma mais modesta devido à inacessibilidade ao substrato, tendo como função a conversão das moléculas de menores dimensões geradas pelas enzimas extracelulares (Lucas et al., 2008; Shah et al., 2008);
- **Assimilação:** as moléculas de menor dimensão são absorvidas pelos microrganismos e integradas no metabolismo celular para produção de energia e nova biomassa (Lucas et al., 2008);
- **Mineralização:** consiste na libertação dos produtos finais do metabolismo microbiano. Estes produtos podem ser gases (CO_2 ou CH_4 e N_2), água, sais, minerais e biomassa (Krzan et al., 2006; Lucas et al., 2008).

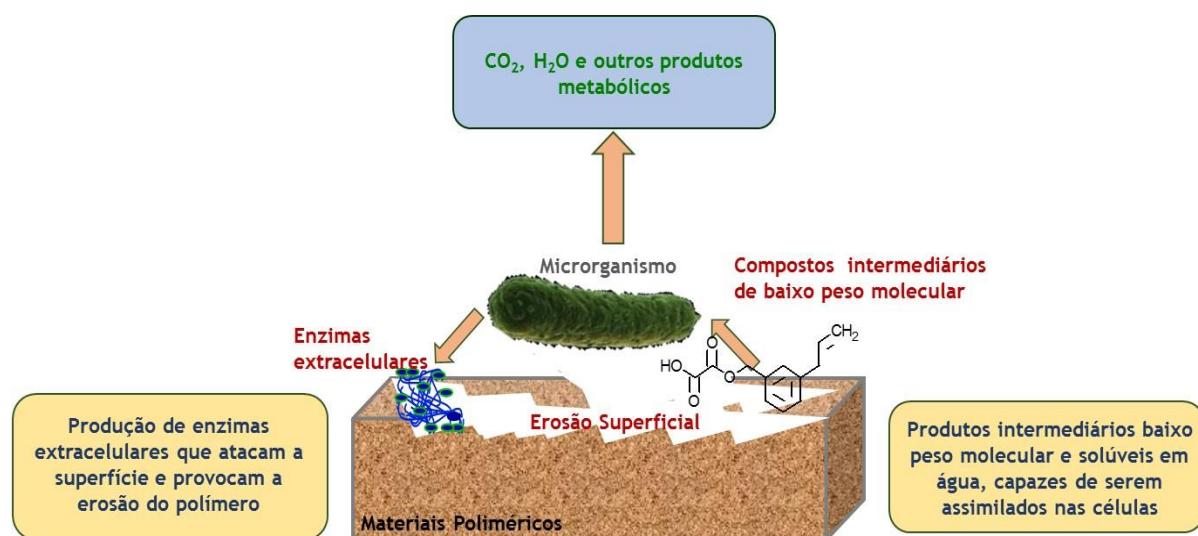


Figura 3.2 Representação esquemática do mecanismo da biodegradação (adaptado de Shah et al., 2008).

De notar que devido à complexidade do mecanismo de biodegradação este é, na maior parte das vezes, denominado de processo de biodegradação dado que resulta de um

conjunto de mecanismos derivados da ação microbiana (Grima et al., 2000). A ação microbiana é classificada de acordo com o mecanismo através do qual é efetuada a intervenção no polímero: físico, químico ou enzimático. Estes mecanismos ocorrem principalmente nas etapas de biodeterioração e despolimerização.

O mecanismo físico consiste na adesão das bactérias à superfície do polímero através da secreção de um substrato constituído por polissacarídeos e proteínas. Uma vez na superfície do polímero, este substrato consegue difundir através dos poros existentes alterando a porosidade e o teor da humidade no interior destes. No caso dos fungos filamentosos, na fase inicial ocorre o crescimento do micélio sobre o polímero, penetrando posteriormente nos poros provocando fissuras e, consequentemente, diminuindo a resistência mecânica.

No mecanismo químico, a atividade de alguns microrganismos origina compostos químicos, maioritariamente ácidos, que posteriormente podem reagir com os grupos químicos da cadeia molecular do polímero aumentando a erosão superficial (Lucas et al., 2008).

O mecanismo enzimático depende exclusivamente da ação exercida pelas enzimas produzidas pelos microrganismos. Estas agrupam-se nas seguintes classes principais: oxidorreduases, transferases, hidrólases, liases, isomerases e ligases (Aehle, 2004). O seu efeito é maximizado em condições de pH e temperatura, específicos para cada tipo de enzima (condições ótimas) (Lucas et al., 2008). Os mecanismos de degradação são específicos do complexo polímero/enzima, adotando os estudos efetuados duas abordagens distintas: (i) degradação do polímero em contato direto com as enzimas, ou (ii) degradação do polímero por contacto com os microrganismos produtores das enzimas específicas. No primeiro caso apenas se promove a despolimerização, não se atingindo as fases de assimilação e mineralização que dependem da presença de microrganismos.

3.2.3 Estudos de degradação de materiais poliméricos

No que concerne aos polímeros de origem natural, tais como a celulose, a lenhina ou o amido, estes são degradados no ambiente de forma natural, tendo os microrganismos adaptado a produção de enzimas específicas para este fim. Assim, a sua degradação ocorre para uma vasta gama de condições que vão desde o ambiente à compostagem aeróbia (Andrady, 2007; Shah et al., 2008). Para os polímeros sintéticos, é expectável

que a biodegradação dependa diretamente de fatores relacionados com estrutura dos polímeros, a forma física sob a qual estes são introduzidos no processo de biodegradação (forma do substrato), as condições de biodegradação, os parâmetros usados para a sua avaliação e o tipo de monitorização efetuada (Andrady, 2007). Em particular, a degradação enzimática dos polímeros sintéticos é em geral um processo extracelular; dado que a dimensão macromolecular não permite o transporte das moléculas através da membrana celular dos microrganismos para posterior degradação. Assim, os microrganismos produzem enzimas extracelulares que participam neste processo, sendo estas maioritariamente hidrólases, transferases, oxidorreduções e ligases (Andrady, 2007).

Na Tabela 3.1 é apresentada uma síntese sobre estudos de degradação de polímeros sintéticos e a Tabela 3.2 reúne exemplos relativos aos estudos sobre a degradação de poliuretanos. No que refere ao primeiro caso consideraram-se os seguintes polímeros: polietileno (baixa e alta densidade), poliésteres alifáticos, poliestireno e poliamidas.

Triberdi e Sil (2013) avaliaram a biodegradação de amostras de polietileno de baixa densidade pela bactéria *Pseudomonas sp. AKS2*, tendo-se atingido uma perda de massa de $5.0 \pm 1\%$ em 45 dias de teste. Tendo em consideração que a hidrofobicidade do polímero diminui a aderência dos microrganismos e, conseqüentemente, a formação de biofilme à superfície destes, os autores optaram também, por testar o efeito da introdução de Tween 80 e óleo mineral no seu crescimento e conseqüente biodegradação. A maior perda de massa registada correspondeu à amostra onde foi utilizado óleo mineral como agente tensioativo. Os autores verificaram que a presença de um biofilme mais intenso na superfície do polietileno permite aumentar a atividade enzimática e conseqüentemente a biodegradação. Santo e colaboradores (Santo et al., 2013) utilizaram uma oxidase produzida pela bactéria Gram positiva *Rhodococcus ruber* para degradar o polietileno de baixa densidade na presença de cobre. Concluíram que o enriquecimento do meio com cobre aumentou a biodegradação em 75%, demonstrando a eficiência desta enzima.

Tabela 3.1 Degradação microbiana e enzimática de várias famílias de polímeros sintéticos.

Polímero	Microrganismo/enzima	Referência Bibliográfica
Polietileno de baixa densidade	<i>Pseudomonas sp. AKS2</i>	Tribedi e Sil, 2013
	<i>Aspergillus niger</i> <i>Gliocladium virens</i> <i>Penicillium pinophilum</i> <i>Phanorachaete chrysosporium</i>	Manzur et al., 2004
	<i>Rhodococcus rhodochrous</i> <i>Nocardia asteroides</i>	Koutny et al., 2006
	<i>Rhodococcus ruber</i> lacase	Santo et al., 2013
Polietileno de alta densidade	<i>Rhodococcus rhodochrous</i> <i>Nocardia asteroides</i>	Koutny et al., 2006
Poliésteres alifáticos	<i>Pseudomonas fluorescens</i> colesterol esterase <i>Rhizopus deleamar</i> lipase <i>Candida cylindracea</i> lipase	Tserki et al., 2006
	Proteinase K <i>Rhizopus arrhizus</i> lipase	Tsuji et al., 2007
Poliestireno	<i>Pseudomonas putida</i> <i>Salmonella sp.</i>	Savoldelli et al., 2016
	<i>Enterobacter sp.</i> <i>Citrobacter sedlakii</i> <i>Alcaligenes sp.</i> <i>Brevundimonas diminuta</i> Despolimerase	Sekhar et al., 2016
Poliamidas	<i>Nocardia fasinica</i> /aril acilamidase	Heumann et al., 2009

Num outro estudo, Tserki e a sua equipa (Tserki et al., 2006) avaliaram a biodegradação de homopoliésteres e copoliésteres alifáticos através de testes em solo e da hidrólise enzimática com a lipase da *Candida cylindracea*, lipase de *Rhizopus deleamar* e colesterol esterase da *Pseudomonas fluorescens*. A perda de massa das amostras com as enzimas foi ordenada pela seguinte ordem: colesterol esterase da *Pseudomonas fluorescens* > lipase de *Rhizopus deleamar* > lipase da *Candida cylindracea*. Os autores concluíram que as enzimas utilizadas neste estudo pertenciam à categoria "endo" devido ao facto de estas provocarem a cisão aleatória das cadeias poliméricas, sendo esta ação afetada pela estrutura química, na medida em que a degradação preferencial ocorre ao nível das regiões amorfas, comparativamente às cristalinas. Num estudo mais recente, Sekhar e colaboradores (Sekhar et al., 2016) avaliaram a biodegradação do poliestireno de alto impacto utilizando as bactérias *Enterobacter sp.*, *Citrobacter sedlakii*, *Alcaligenes sp.* e *Brevundimonas diminuta* e as enzimas despolimerases isoladas a partir destas. A perda de massa obtida no teste com as bactérias foi 12.4 % (m/m) ao fim de 30 dias de incubação. Adicionalmente, os resultados da caracterização das amostras biodegradadas mostraram que a ação da despolimerase é o fator essencial para o incremento do

processo de degradação. Heumann e colaboradores (Heumann et al., 2009) isolaram e caracterizaram uma nova enzima denominada poliamidase (aril acilamidase) a partir da *Nocardia fasinica* com a finalidade de hidrolisar da poliamida 6, tendo-se obtido resultados favoráveis.

Relativamente à degradação dos poliuretanos, esta pode também ser feita seguindo as duas vias descritas. Alguns exemplos são mostrados na Tabela 3.2. Nos estudos de Mathur e Prasad (Mathur e Prasad, 2012) foi feito o isolamento do fungo *Aspergillus flavus* a partir do solo tendo sido utilizado posteriormente na degradação do PU de base éster (período de teste: 30 dias). No final do teste a perda de massa do PU foi $60.6 \pm 0.3\%$, tendo-se procedido ao isolamento da enzima responsável pela degradação. A enzima isolada foi identificada como uma esterase. Gautam e colaboradores (Gautam et al., 2007) estudaram a degradação de um PU de base éster na forma de dispersão aquosa, por ação da lipase produzida pela *Candida rugosa*. Neste estudo foi avaliado o efeito das variáveis pH, temperatura, concentração de substrato e concentração de enzima, na degradação. Os autores concluíram que o ótimo é atingido a pH 7, à temperatura de 35°C e para uma concentração de substrato de 2.5 g PU/l. Com base nestes dados foi desenvolvido um modelo matemático representativo da cinética de degradação do PU, tendo o dietileno glicol sido identificado como um produto resultante da degradação. Concluíram ainda que a cinética da reação é controlada pela capacidade de ligação da lipase ao PU. Howard e o seu grupo (Howard e Hilliard, 1999; Rowe e Howard, 2002; Howard et al., 2012) publicaram três estudos onde procederam à degradação de um PU de base éster na forma de dispersão aquosa com três microrganismos diferentes (*Pseudomonas chlororaphis*, *Bacillus subtilis* e *Acinetobacter gernerii* P7) que posteriormente isolaram para identificação das enzimas extracelulares produzidas. Os testes de degradação mostraram que todos os microrganismos possuem capacidade para degradar o substrato. As enzimas isoladas foram identificadas como a esterase da *Pseudomonas chlororaphis*, lipase do *Bacillus subtilis* e lipase do *Acinetobacter gernerii* P7.

No caso de estudo realizado por Shah e colaboradores (Shah et al., 2013)., avaliou-se a degradação de um PU de base éster pela bactéria *Pseudomonas aeruginosa* MZA-85 isolada a partir do solo durante 28 dias e monitorizou-se a produção de esterases ao longo desse período. Os autores concluíram que esta estirpe degrada facilmente os segmentos flexíveis do PU resultando na formação dos monómeros de ácido adípico e 1,4-butanodiol. Para além disso constataram que as esterases produzidas apresentavam capacidade de se ligar diretamente aos grupos éster presentes nos segmentos flexíveis

originando assim a despolimerização da cadeia molecular. O crescimento da bactéria na presença dos produtos resultantes da hidrólise do PU mostrou que estes são utilizados como fontes de carbono para o crescimento microbiano, sendo mineralizados em CO₂ e H₂O.

Numa outra abordagem à degradação enzimática do PU, Labow e a sua equipa (Labow et al., 1994) estudaram a degradação de um poli(éster-uretano-ureia) pela ação de duas enzimas comerciais: a colesterol esterase e a carboxil esterase. Os resultados obtidos permitiram concluir que o PU foi hidrolisado pelas enzimas utilizadas. O mecanismo de degradação da colesterol esterase foi considerado análogo ao utilizado na degradação das cadeias de ácidos gordos, isto é, a enzima liga-se preferencialmente às cadeias dos segmentos mais flexíveis. Num outro trabalho do mesmo grupo (Santerre et al., 1994) estudou-se a degradação enzimática de sete tipos diferentes de poli(éster-uretanos) e poli(éter-uretanos) por ação das enzimas comerciais colesterol esterase e peroxidase de rábano (período de avaliação: 3 semanas). As formulações dos poliuretanos utilizadas foram selecionados de modo a avaliar o efeito das variações da estrutura química dos segmentos flexíveis e dos segmentos rígidos e da hidrofilicidade resultante da combinação segmentos flexíveis hidrofílicos/hidrófobos, na degradação enzimática. Os resultados obtidos permitiram verificar que a hidrólase (colesterol esterase) provocou uma degradação mais efetiva dado que originou a libertação de produtos contendo componentes dos segmentos rígidos. Adicionalmente, verificou-se também que as ligações uretano dos segmentos flexíveis dos poliéter-uretanos são mais propensas à rutura enzimática provocada pela colesterol esterase, comparativamente aos grupos uretano dos segmentos rígidos. Tal deve-se ao facto de, apesar de os grupos uretano serem suscetíveis à hidrólise, nem sempre estarem acessíveis ao ataque enzimático devido à separação de fases e à organização molecular, implicando que a degradação seja limitada à superfície do polímero decorrendo a uma velocidade baixa. De igual forma, no caso dos poliéster-uretanos, a separação de fases limita também a acessibilidade da enzima aos grupos éster condicionando, consequentemente, a degradação destes. No que concerne à degradação com a enzima oxidativa, não se detetaram produtos derivados da sua ação, pelo que se considerou que esta não apresentou capacidade de degradação dos PU estudados. Numa outra pesquisa deste grupo (Labow et al., 1999) efetuou-se o estudo da degradação de materiais tipo poli(éster-uretano-ureia) e poli(éter-uretano-ureia) com hidrólases (proteínase K, colesterol esterase, trombina, quimotripsina, tripsina e catepsina G) e oxidases (peroxidase de rábano, catalase, superoxidase dismutase e xantina oxidase). Os resultados obtidos mostraram que dentro do conjunto das oxidases testadas, estas não

originaram produtos de degradação (a degradação ocorrida foi pouco significativa). No caso das hidrólases, a colesterol esterase mostrou ser a mais efetiva na degradação do poli(éster-uretano-ureia), tendo também mostrado alguma capacidade para atacar o poli(éter-uretano-ureia). De entre as restantes hidrólases, a proteinase K, a quimotripsina e a trombina catalisaram a degradação do poli(éter-uretano-ureia), embora a uma escala significativamente inferior à da colesterol esterase, enquanto a tripsina e a catepsina G não causaram qualquer efeito. Um outro trabalho deste grupo (Tang et al., 2002) foca a degradação de seis formulações diferentes de PU de base policarbonato pela colesterol esterase, com o objetivo de estudar qual a formulação que oferece maior resistência à degradação enzimática. Os resultados obtidos mostraram que a degradação depende diretamente da morfologia superficial do PU, do sistema químico e da formulação de base. Verificou-se que a cristalização que ocorre ao nível dos segmentos flexíveis, por si só não representa uma barreira à degradação, sendo a estrutura molecular e a distribuição dos segmentos rígidos os fatores de impedimento à ação enzimática. Esta equipa (Labow et al., 2002) avaliou ainda o efeito da introdução de uma etapa de oxidação química dos poli(éster-uretano-ureia), poli(éter-uretano-ureia) e PU de base policarbonato numa etapa anterior à degradação enzimática. As conclusões retiradas deste estudo mostraram que o pré-tratamento através da oxidação química diminuiu a degradação enzimática. De facto, e de acordo também com dados presentes na literatura, o efeito da oxidação química nas ligações uretano formadas a partir de isocianatos aromáticos provoca a cisão do grupo uretano com consequente perda do hidrogénio ligado ao azoto e formação de quinonas. As quinonas provocam o amarelecimento do PU sendo este efeito mais marcante nos PU com mistura de fases superior.

No trabalho desenvolvido por Yamamoto e colaboradores (Yamamoto et al., 2007), avaliou-se a degradação enzimática de um PU produzido a partir do diisocianato de lisina por ação de hidrólases (papaína, ficina, bromelaína, proteinase K, quimotripsina). Os resultados permitiram confirmar a maior eficiência da papaína, ficina e bromelaína na degradação dos PUs estudados. Os autores concluíram que a rutura das ligações uretano através da ação hidrolítica das enzimas originou a formação de compostos de baixo peso molecular atóxicos.

Com o intuito de incrementar a biodegradação dos PUs, Ignat (Ignat et al., 2011a) e colaboradores optaram por avaliar a degradação enzimática de misturas de PU formulado com lactato e aditivado com lenhina, utilizando uma lacase e uma peroxidase de origem fúngica. Os resultados obtidos mostraram que estas enzimas degradam o PU

com maior incidência ao nível da cisão dos grupos éster. Para além disto concluíram que a adição da lenhina teve um papel crucial no incremento das propriedades mecânicas do PU e no aumento da degradação pela lacase. No que respeita à peroxidase esta atua de forma mais efetiva na degradação da lenhina isolada. No caso do trabalho desenvolvido por Brzeska e colaboradores (Brzeska et al., 2015) foi efetuado o estudo da hidrólise química e enzimática de misturas de poli(éster-uretano) e poli(éter-uretano) com ácido poli(lático) (PLA). A presença do PLA nas misturas com PU acelerou a degradação na presença de soluções enzimáticas e hidrolíticas. A caracterização morfológica da superfície das amostras, após a degradação enzimática, permitiu observar modificações que evidenciam a capacidade das enzimas testadas para degradar estes tipos de PU.

A revisão bibliográfica efetuada permitiu verificar que a degradação enzimática dos polímeros sintéticos é um processo que depende de fatores tais como: (i) a interação da enzima com a superfície do substrato (difusão ou absorção), (ii) as propriedades físicas e químicas do substrato (p.ex. massa molecular, área superficial, cristalinidade), (iii) as características da enzima (estrutura e cinética), e (iv) os fatores ambientais (pH e temperatura). No caso das oxidoredutases, estas apresentam alguma atividade degradativa embora tenham revelado menor capacidade. A degradação de polímeros pelas hidrólases decorre em duas etapas sequenciais: a enzima liga-se ao substrato através do domínio hidrófobo seguindo-se, da catálise da rutura hidrolítica (Nakajima-Kambe et al., 1999; Loredó-Treviño et al., 2012). No caso concreto dos poliuretanos, as hidrólases possuem uma boa capacidade de degradação sendo a sua efetividade diretamente dependente do tipo de PU, de acordo com a seguinte ordem: PU de base éster > PU de base éter > PU de base policarbonato (Labow et al., 1999; Labow et al., 2002; Santerre et al., 1994). No que concerne ao tipo de enzimas, as identificadas nos estudos de degradação com microrganismos são na sua generalidade estereases e lípases extracelulares. Relativamente à toxicidade dos produtos resultantes da degradação, esta depende quase exclusivamente dos monómeros de base utilizados na síntese do PU, sendo que os produtos com maior toxicidade são gerados a partir da degradação dos uretanos derivados de isocianatos aromáticos, com maior destaque para o diisocianato de tolueno cuja degradação origina a diaminotolueno (TDA), que dependendo do isómero formado pode ser considerada como mutagénica (Santerre et al., 1994).

Tabela 3.2 Degradação microbiana e enzimática de vários tipos de poliuretano.

Amostra (Forma física)	Microrganismo/enzima	Referência Bibliográfica
PU de base éster (filme)	<i>Aspergillus flavus</i> /esterease	(Mathur e Prasad, 2012)
PU de base éster (dispersão aquosa)	<i>Candida rugosa</i> lipase	(Gautam et al., 2007)
PU de base éster (dispersão aquosa)	<i>Pseudomonas chlororaphis</i> /poliuretanase	(Howard e Hilliard, 1999)
PU de base éster (dispersão aquosa)	<i>Bacillus subtilis</i> /poliuretanase-lipase	(Rowe e Howard, 2002)
PU de base éster (dispersão aquosa)	<i>Acinetobacter gernerii</i> P7/poliuretanases	(Howard et al., 2012)
PU de base éster (filme)	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> MZA-85/estereases	(Shah et al., 2013)
Poli(éster-uretano-ureia) (filme)	Colesterol esterease, carboxil esterease	(Labow et al., 1994)
Poli(éster-uretano), Poli(éter-uretano) (filme)	Colesterol esterease, peroxidase de rábano	(Santerre et al., 1994)
Poli(éster-uretano-ureia) Poli(éter-uretano-ureia) (filme)	Colesterol esterease, proteinase K, trombina, quimotripsina, tripsina, Catepsina G, lecitina-colesterol acilo transferase, peroxidase de rábano, catalase, superoxidase dismutase, xantina oxidase	(Labow et al., 1999)
PU de base policarbonato (filme)	Colesterol esterease	(Tang et al., 2002)
Poli(éster-uretano-ureia) Poli(éter-uretano-ureia) PU de base policarbonato	Colesterol esterease	(Labow et al., 2002)
PU base éster e éter (filme)	Papaína, ficina, bromelaína, proteinase K, quimotripsina	(Yamamoto et al., 2007)
PU de base (éster-lactato) (filme) PU de base (éster-lactato) aditivado com lenhina (filme)	Peroxidase e lacase fúngicas	(Ignat et al., 2011)
Misturas de Poli(éster-uretano) e Poli(éter-uretano) com PLA	Tripsina, lipase	(Brzeska et al., 2015)

3.2.4 Fatores limitantes da biodegradação e soluções para o seu incremento

As propriedades com maior impacto na biodegradação de materiais poliméricos são: a massa molecular, a morfologia e estrutura molecular e a hidrofiliabilidade. No que respeita ao efeito da massa molecular (grau de polimerização), o seu aumento tem uma influência negativa devido à maior propensão das cadeias moleculares para formarem domínios cristalinos dificultando o acesso das enzimas e consequentemente a sua despolimerização (Santerre et al., 1994). No caso de o grau de polimerização ser baixo, existe uma maior disponibilidade de grupos terminais para o ataque enzimático, facilitando a biodegradação (Andrady, 2007). Quanto à morfologia, a presença de

unidades repetitivas capazes de conferir uma estrutura regular à cadeia molecular, promovendo a formação de domínios cristalinos, origina pontos de difícil acesso para as enzimas. Quanto à estrutura molecular, a presença de grupos funcionais com ligações hidrolisáveis ao longo da cadeia polimérica (p.ex., em amidas, ésteres, ureias, uretanos) aumenta a suscetibilidade de degradação por ação das enzimas hidrolíticas (Labow et al., 1999; Labow et al., 2002; Santerre et al., 1994). No que respeita à hidrofiliidade, devido ao facto de a maioria das reações de degradação enzimática ocorrerem na presença da água, o carácter hidrofílico-hidrofóbico do polímero afeta significativamente a biodegradação. O seu aumento promove o contacto com as enzimas e consequentemente as reações de despolimerização (Andrady, 2007; Shah et al., 2008). De uma forma geral, o maior impedimento à biodegradação está relacionado com a acessibilidade das enzimas ao substrato. Em alguns polímeros, a presença de moléculas mais pequenas incorporadas durante o processamento (p.ex. plastificantes) podem servir como pontos de iniciação do ataque enzimático e por consequência favorecer a biodegradação (Mohan e Srivastava, 2011). No caso particular das poliolefinas, a classificação como polímeros não biodegradáveis está diretamente relacionada com a sua massa molecular elevada, a regularidade das cadeias poliméricas, a hidrofobicidade e a ausência de grupos funcionais hidrolisáveis (Corti et al., 2010; Ojeda et al., 2011; Zheng et al., 2005). Relativamente ao poliestireno, o ataque microbiano direto é dificultado pela regularidade da sua cadeia molecular e pela aplicação de mecanismos abióticos, tais como a degradação térmica, que podem originar compostos de elevada toxicidade. No que respeita ao poli(cloreto de vinilo), a sua estrutura molecular regular confere-lhe resistência química e resistência à abrasão elevadas, mas por outro lado impede a adesão dos microrganismos e a consequente degradação (Shah et al., 2008).

No caso particular da biodegradação dos poliuretanos, estes são considerados relativamente resistentes a ações bióticas e abióticas devido à sua estrutura heterogénea e à natureza das matérias-primas empregues na sua produção. Esta resistência inata tem motivado o interesse da comunidade científica para a avaliação da suscetibilidade à biodegradação (Cregut et al., 2013). Os resultados de alguns estudos mostram que a relação entre esta suscetibilidade e a regularidade das cadeias moleculares, influencia um empacotamento mais ordenado e favorece a formação de regiões cristalinas, portanto limitando a acessibilidade aos microrganismos. No entanto, degradação do poliuretano é considerada seletiva, uma vez que é iniciada nas regiões amorfas e só posteriormente atinge as regiões cristalinas (Howard, 2002; Labow et al., 1999; Labow et al., 2002; Santerre et al., 1994; Shah et al., 2008). As ligações éster presentes nos segmentos flexíveis são conhecidas por serem suscetíveis à ação das

hidrólases, em oposição aos homólogos de éter, que são mais resistentes sendo até considerados como recalcitrantes (Amaral et al., 2012; Cregut et al., 2013; Darby e Kaplan, 1968; Gnanasundaram et al., 2015; Loredó-Treviño et al., 2012). Relativamente aos fatores abióticos, foi demonstrado que a presença de oxigénio é crucial para a biodegradação dos poliuretanos, indicando que esta deve ser realizada em meio aeróbio e preferencialmente em condições ótimas de humidade e a temperaturas moderadas (de 25 a 58 °C, dependendo da metodologia utilizada) (Cregut et al., 2013).

Assim, e de uma forma genérica, o incremento da biodegradação dos materiais poliméricos deve ter em consideração os mecanismos de degradação bióticos e abióticos já descritos. As alternativas mais utilizadas na bibliografia para proceder a esta modificação são: (i) incorporação de aditivos orgânicos ou oxo-biodegradáveis nas formulações; (ii) preparação de misturas de polímeros termoplásticos sintéticos com polímeros biodegradáveis; e (iii) introdução de unidades estruturais biodegradáveis na espinha dorsal do polímero.

Relativamente aos aditivos orgânicos, estes podem ser misturas de polímeros biodegradáveis, normalmente etileno-acetato de vinilo (EVA) ou álcool polivinílico (PVOH), com amido ou fibras naturais (Datta e Kopczyńska, 2015; El-Shekeil et al., 2014). De entre os polímeros naturais destacam-se a celulose, o amido, a lenhina, entre outros (Ciobanu et al., 2004; Ignat et al., 2011a; Ignat et al., 2011b; Szychaj et al., 2001; Zia et al., 2015). A incorporação destes aditivos dispersos no polímero origina pontos de iniciação facilitados para o ataque microbiano, promovendo a progressão da biodegradação. A etapa de adição varia consoante o tipo de polímero, podendo ser introduzidos durante a síntese, numa etapa anterior ao processamento, ou ao longo deste. No caso particular dos poliuretanos, a incorporação dos aditivos biodegradáveis de origem natural tais como lenhina (Ciobanu et al., 2004; Ignat et al., 2011a; Ignat, et al., 2011b), resíduos lenhocelulósicos (Datta e Kopczyńska, 2015; El-Shekeil et al., 2014) ou amido termoplástico (Szychaj et al., 2007; Zia et al., 2015) mostraram ter um efeito potenciador da biodegradação. No caso da incorporação da lenhina, Ignat e colaboradores (Ciobanu et al., 2004; Ignat et al., 2011a) observaram que a incorporação de 4% de lenhina num poliuretano de base poliéster incrementou a sua biodegradação, para além de melhorar consideravelmente as propriedades mecânicas.

No que respeita aos aditivos oxo-biodegradáveis, estes compostos são baseados em metais de transição que funcionam como geradores de radicais livres quando sujeitos ao contacto com a luz. Estes radicais atacam aleatoriamente a cadeia molecular

provocando a cisão das ligações covalentes, promovendo a degradação do polímero. Os fragmentos de menor dimensão gerados favorecem a biodegradação dado que são mais acessíveis à colonização microbiana. A efetividade deste tipo de aditivos depende do tipo de metal e da quantidade incorporada no polímero. Este tipo de aditivos é especialmente utilizado no incremento da biodegradação das poliolefinas (Corti et al. 2010; Islam et al. 2010; Jakubowicz et al. 2011; Roy et al., 2007; Zheng et al., 2005). Apesar de existirem vários estudos publicados sobre a efetividade destes aditivos no incremento da biodegradação, há já algumas publicações que procuram demonstrar o contrário. Selke e colaboradores (Selke et al., 2015) avaliaram o efeito de cinco aditivos no incremento da biodegradação do polietileno de baixa densidade. Os filmes produzidos foram envelhecidos por ação da radiação UV, numa etapa preliminar à biodegradação em condições anaeróbias e aeróbias durante 250 dias. Os resultados obtidos mostraram que durante o período de teste não ocorreu nem fragmentação nem biodegradação do polímero testado. No entanto, Jakubowicz e o seu grupo (Jakubowicz et al., 2011) demonstraram que o polietileno de baixa densidade formulado com um aditivo oxo-biodegradável baseado em sais de manganês foi biodegradado. Neste caso, o polímero foi submetido a um pré-tratamento termo-oxidativo seguido da degradação aeróbia em composto durante 2 anos, tendo sido determinada uma taxa de biodegradação de cerca de 91% ao final deste período. Estes exemplos evidenciam a controvérsia que ainda existe sobre a utilização deste tipo de aditivos no que respeita ao incremento efetivo da biodegradação.

No que concerne à preparação de misturas de polímeros termoplásticos com polímeros biodegradáveis, os dois polímeros são misturados e posteriormente processados. Geralmente, a mistura resultante apresenta biodegradabilidade superior à dos polímeros isolados. O amido termoplástico é uma das soluções mais utilizadas com os seguintes polímeros: polietileno de baixa densidade, polipropileno, poliuretano e poliestireno (Hamad et al., 2014; Santayanon e Wootthikanokkhan, 2003; Zia et al., 2015). A policaprolactona é também muito usada na preparação de misturas com polietileno de baixa densidade, polipropileno e em poli(cloreto de vinilo) (Hamad et al., 2014; Shah et al., 2008). No caso dos poliuretanos termoplásticos, é muito habitual utilizar o PLA com a finalidade de incrementar a biodegradabilidade e as propriedades mecânicas para aplicações na área biomédica (Jašo et al., 2014; Jašo et al., 2015), estando referido na literatura um caso de utilização na produção de componentes para calçado onde a mistura é também reforçada com casca de arroz (Jaerger et al., 2015).

Relativamente à introdução de unidades estruturais biodegradáveis na espinha dorsal do polímero, no caso concreto dos poliuretanos, esta pode ser efetuada por utilização de políeis de origem natural, nomeadamente políeis baseados em óleos vegetais (Charlon et al., 2014; Desroches et al., 2012; Hojabri et al., 2009; Lligadas et al., 2007; Oprea, 2015; Petrović et al., 2010; Saralegi et al., 2013; Yemul e Petrović, 2014), em ácido láctico (Chen et al., 2012), em lenhina e ácidos gordos (Laurichesse et al., 2014) e em ácido succínico e ácido adípico (Sonnenschein et al., 2010). Para além destes, as policaprolactonas são também usadas, existindo na literatura alguns estudos com TPU (Kloss et al., 2006; Watanabe et al., 2009). Relativamente aos diisocianatos de origem natural, alguns estudos mostram a viabilidade da síntese de TPUs a partir de diisocianatos baseados em ácidos gordos (Charlon et al., 2014; More et al., 2013) e em aminoácidos (L-lisina) (Guelcher et al., 2008; Hassan et al., 2006). No que respeita aos extensores de cadeia, foi também estudado o efeito da introdução de proteína de soja isolada (Wang et al., 2010), acetil-celulose, carboximetil celulose, amido acetilado e óleo de ricínio (Obruca et al., 2011). No entanto, os TPUs produzidos podem apresentar propriedades mecânicas limitadas para a produção de solados, sendo necessário o desenvolvimento de estratégias para a sua melhoria, por exemplo, através do reforço com nanopartículas inorgânicas (Gnanasundaram et al., 2015).

3.3 Metodologias para a análise da biodegradação

3.3.1 Definições e linhas orientadoras

É importante, antes de mais, conhecer o conceito de biodegradabilidade. A sua definição foi efetuada em 1992 num *workshop* internacional onde se reuniram especialistas de todo o mundo para uniformizar e estabelecer definições, normas e metodologias de teste. Participaram neste evento fabricantes, autoridades legislativas, laboratórios de ensaio, ambientalistas e organizações de normalização da Europa, EUA e Japão. Deste encontro resultaram as seguintes conclusões que servem como linhas orientadoras para o desenvolvimento de normas e regulamentações (Bastioli, 2014):

- Para efeitos práticos, o material produzido como biodegradável deve ser relacionado diretamente com o meio específico onde a eliminação é feita, tal como compostagem, tratamento em águas residuais e tratamento em lamas anaeróbias.

- A taxa de degradação do material biodegradável tem de ser compatível com a taxa de eliminação dos outros componentes presentes no meio de degradação, de forma a controlar a sua acumulação neste.
- Os produtos finais resultantes da biodegradação aeróbia são CO₂, água e sais minerais, e produtos intermédios que incluem a biomassa e materiais húmicos.
- Os materiais devem degradar de forma segura sem que ocorra a geração de produtos com impacto negativo no ambiente

Como resultado, as organizações de normalização, nomeadamente o Comité Europeu de Normalização (CEN), a *International Organization for Standardization* (ISO) e a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) desenvolveram testes normalizados para validar a biodegradação dos materiais. A aplicação das orientações inicialmente definidas obrigou a que os testes normalizados considerem, para além da biodegradação, critérios essenciais como a ecotoxicidade, efeitos sobre os processos de tratamento de resíduos, entre outros (Bastioli, 2014; Krzan et al., 2006). Estes critérios estão relacionados com o facto de os produtos gerados na degradação poderem apresentar toxicidade e constituírem uma ameaça para o meio ambiente (Eubeler, 2010).

No que concerne à validação da biodegradação e quantificação das taxas atingidas, a normalização estabeleceu um conjunto de testes e metodologias que permitem comparar resultados. Para tal, definem os requisitos a satisfazer para que um material seja classificado como biodegradável ou compostável, de acordo com os resultados dos testes de degradação realizados sob condições determinadas. Adicionalmente, apresentam uma nomenclatura própria para classificar a biodegradabilidade de acordo com o tempo de degradação, podendo esta ser imediata (*ready*), inerente ou potencial e final. Desta forma, cada procedimento padrão descreve condições e ensaios específicos adequados para a determinação de um certo tipo de biodegradabilidade. Isto significa que o conhecimento das diferenças entre estes é crucial para selecionar o teste padrão adequado e consequentemente fazer uma correta interpretação dos resultados. Os testes de biodegradação podem ser classificados em três níveis: preliminares, simulados e complementares. Os testes preliminares são adequados para determinar a biodegradabilidade imediata e devem ser efetuados como um teste de seleção inicial das condições. Os resultados positivos destes testes são bons indicadores da biodegradação ambiental do material. Relativamente à determinação da biodegradabilidade final, esta pode ser efetuada através da determinação da taxa de biodegradação, ou da avaliação da concentração dos produtos de degradação, utilizando procedimentos acelerados em laboratório. Estes testes são realizados com o objetivo de

prever o comportamento de degradação em condições ambientais específicas (por exemplo, compostagem, aterros, meio aquático) (Grima et al., 2000; Krzan et al., 2006).

A atividade microbiana é influenciada pelos seguintes fatores: características do substrato (massa molecular, cristalinidade, densidade de reticulação, hidrofiliidade e toxicidade dos produtos de degradação), forma física do substrato (filme, pó, em solução), condições de biodegradação (tipo de inóculo, pré-adaptação dos microrganismos, utilização de microrganismos isolados ou consórcios, necessidade de introdução no meio de nutrientes ou minerais, arejamento, entre outros), parâmetros de teste (concentração do substrato, razão substrato/inóculo, pH, temperatura, agitação e arejamento) e variáveis monitorizadas (esgotamento do substrato, carência bioquímica de oxigénio, geração de CO₂ e propriedades do substrato). O meio em que a biodegradação ocorre poder ser aeróbio (com oxigénio disponível) ou anaeróbio (sem oxigénio presente) (Andrady, 2007; Grima et al., 2000). A Tabela 3.3 apresenta um resumo das condições dos diferentes meios de biodegradação. O meio com alto teor de sólidos será o mais relevante para a avaliação ambiental da biodegradação de materiais poliméricos, uma vez que representa as condições de tratamento de resíduos biológicos sólidos urbanos, tais como compostagem ou digestão anaeróbica.

No que respeita às metodologias para a avaliação da biodegradação, na literatura são descritos vários tipos de testes, nomeadamente testes com enzimas, em placa, em solo e de respirometria. Seguidamente será feita uma abordagem a cada um destas metodologias.

Tabela 3.3 Classificação dos ambientes de biodegradação (Adaptado de Bastioli, 2014).

Tipo de processo	Meio aquático	Meio com teor de sólidos elevados
Aeróbio	Unidades de tratamento de águas residuais Cursos de água superficiais (rios e lagos) Ambiente marinho	Solo Unidades de Compostagem
Anaeróbio	Unidades de tratamento de águas residuais	Lamas anaeróbias Digestão anaeróbia e biogásificação Aterro

3.3.2 Testes com enzimas

Nos testes com enzimas, o substrato é adicionado a uma solução tampão que contém uma ou várias enzimas isoladas. Estes ensaios são muito úteis para determinar a cinética da degradação ou a libertação de monómeros sob diferentes condições. O método é muito rápido (de minutos a horas) comparativamente com os restantes, podendo gerar informação quantitativa. No final do teste as amostras são recuperadas e caracterizadas relativamente à perda de massa, alterações superficiais e morfológicas (FTIR, SEM, difração de raio X, AFM), modificações das propriedades mecânicas, determinação da massa molecular por SEC/GPC, entre outros (Brzeska et al., 2015; Ignat et al., 2011a; Ignat et al., 2011b; Tang et al., 2002; Yamamoto et al., 2007). No entanto, esta tipologia de teste não é adequada para determinar as taxas de mineralização, para além de ser muito específica do sistema em estudo, o que significa que não se deve fazer a extrapolação dos resultados para outros sistemas (Bastioli, 2014; Ignat et al., 2011; Shah et al., 2008; Santerre et al., 1994; Yamamoto et al., 2007).

3.3.3 Testes em placa

No teste em placa, a amostra do polímero é colocada diretamente sobre o ágar previamente inoculado com o microrganismo (fungo, bactéria ou associação de ambos) por sementeira à superfície. A placa é posteriormente incubada sob temperatura controlada durante um período máximo de 30 dias. No final do teste faz-se a confirmação do crescimento microbiano, sendo usual isolar o microrganismo presente no biofilme formado à superfície da amostra para confirmar que esta suporta o crescimento microbiano. Para além disso, numa primeira abordagem é também feita a avaliação das alterações ocorridas na superfície da amostra por observação visual. Este teste pode também ser efetuado seguindo o procedimento de avaliação da biodegradação através da formação da zona clara. Neste caso, o polímero é introduzido no ágar sob a forma de suspensão e o inóculo é colocado em poços distribuídos no agar. Após incubação, a avaliação da biodegradação é feita através da observação da zona clara formada em torno dos poços, sendo resultante do consumo de polímero pelos microrganismos. No que respeita à avaliação dos resultados deste teste, é importante ter em consideração que apesar do microrganismo crescer sob a amostra, tal não implica que esta seja biodegradável, dado que o crescimento pode estar a ser suportado por substâncias contaminantes e/ou plastificantes presentes no polímero. Este teste é indicado para ser utilizado de forma preliminar, devendo ser complementado, posteriormente, com outras metodologias (Bastioli, 2014; Shah et al., 2008). As amostras

recuperadas dos testes em placa são caracterizadas, numa primeira fase, relativamente à perda de massa, sendo posteriormente sujeitas a caracterização mecânica, análise morfológica (SEM, FTIR, etc.), entre outras (Amaral et al., 2012; Biffinger et al., 2014; Oprea e Doroftei, 2011; Sarkar et al., 2011; Yemul e Petrović, 2014).

3.3.4 Testes em solo

Nos testes em solo, os meios bióticos podem ser concebidos à escala laboratorial para simular os sistemas naturais, permitindo simultaneamente o controlo rigoroso de variáveis como a temperatura, pH, humidade e avaliar a diversidade da comunidade microbiana presente. Este controlo permite melhorar a reprodutibilidade e pode até incrementar o processo de degradação. Assim, o teste em solo constitui uma opção laboratorial mais representativa das condições reais. Neste teste, as amostras de polímero são introduzidas no solo e incubadas sob temperatura controlada durante um período mínimo de 30 dias. De notar que o tipo de solo utilizado deverá ser um composto comercial ou um solo de composição conhecida (por exemplo um fertilizante para plantas) (Chandra e Rustgi, 1998). A incubação pode ser realizada à temperatura ambiente (Sarkar et al., 2011; Krasowska et al., 2012) ou a temperaturas superiores para simular condições de compostagem (58°C) (Zafar et al., 2013). A incubação realizada desde a temperatura ambiente até 70°C permite simular o efeito das diferentes etapas do processo de compostagem na biodegradação. Numa fase inicial deste processo, a temperatura sobe desde a temperatura ambiente até 45°C, correspondendo à fase em que os microrganismos mesófilos entram em atividade. À medida que a temperatura aumenta, o processo de compostagem entra na fase termofílica que corresponde à ativação dos microrganismos termófilos e cuja atividade provoca um aumento de temperatura até cerca de 70°C. Nesta fase ocorre a metabolização dos substratos provocando uma diminuição da atividade microbiana e da temperatura, aproximando-se esta da temperatura ambiente (fase de maturação). O efeito das condições de compostagem pode ser avaliado de forma mais rigorosa em condições laboratoriais bastando para tal substituir o solo utilizado por um composto de maturidade conhecida, devendo a incubação ser efetuada a 58°C (Zafar et al., 2013). A avaliação da biodegradação das amostras pode ser efetuada através da sua recolha em períodos fixos e posterior observação da evolução das alterações do aspeto superficial e da presença de indícios físicos indicativos do início da fase da fragmentação (Ignat et al., 2011). Os efeitos decorrentes da biodegradação são avaliados através da caracterização das amostras recolhidas em diferentes tempos de teste através da determinação da perda de massa, alterações superficiais e morfológicas (FTIR, SEM, difração de raio X, AFM),

modificações das propriedades mecânicas, determinação da massa molecular por SEC/GPC, entre outras (Amaral et al., 2012; Gnanasundaram et al., 2015; Oprea, 2015; Sarkar et al., 2011). A importância do teste com composto apresenta vantagens de aplicação a nível industrial, dado que é um processo relativamente rápido, barato e ambientalmente amigável. A biodegradação dos polímeros por este processo representa uma alternativa acessível e bastante simples do ponto de vista tecnológico. A compostagem é um processo natural que liberta calor resultante da atividade microbiana acelerando o processo de biodegradação. Os testes em solo, ou em composto, podem também ser efetuados em condições reais, sem controlo da temperatura, humidade e pH (Krasowska et al., 2012; Zafar et al., 2013).

3.3.5 Testes de respirometria

Nos testes de respirometria a monitorização da biodegradação pode ser efetuada através da determinação do consumo de O_2 ou da produção de CO_2 nos processos aeróbios. No caso dos processos anaeróbios, a monitorização pode ser efetuada através da quantificação do CH_4 produzido. Estes testes são considerados, pelas normas, como os mais adequados para avaliar a biodegradação final dos polímeros. Os testes de respirometria podem ser efetuados tanto em meio aquoso como em meio com elevado teor de sólidos (habitualmente utiliza-se composto orgânico).

A ação dos microrganismos aeróbios resulta na degradação dos substratos e origina CO_2 , H_2O , dióxido de enxofre (SO_2), pentóxido de fósforo (P_2O_5), entre outros. Assim, a quantidade de oxigénio utilizada durante a incubação é denominada de carência biológica de oxigénio (CBO) e pode ser uma medida do grau de biodegradação. Alguns métodos baseiam-se na medição da CBO sendo esta expressa como a percentagem da carência de oxigénio teórica (COT) do sistema. A COT representa a quantidade teórica de oxigénio necessária para oxidar completamente os substratos nos seus constituintes minerais, pode ser calculada considerando a composição elementar e a estequiometria de oxidação, ou com base na determinação experimental da carência química de oxigénio (CQO). Neste teste, o polímero é introduzido em fracos de vidro juntamente com o meio de degradação, posteriormente o sistema é fechado com recurso a tampas equipadas com sensores automáticos de leitura do oxigénio, sendo esta leitura armazenada diariamente (Massardier-Nageotte et al., 2006). No entanto, esta metodologia continua a ser considerada pouco rigorosa no que respeita à avaliação real da mineralização (Bastioli 2014; Puyuelo et al., 2010).

A monitorização do CO₂ ou do CH₄ produzidos é considerada como a metodologia mais eficiente e realista para a avaliação biodegradação final, dado que estes gases estão diretamente relacionados com a mineralização. No caso da degradação aeróbia, os métodos mais referenciados e considerados padrão, são o teste (modificado) de Sturm e a compostagem controlada em laboratório. No caso do processo anaeróbio, os métodos mais relevantes consistem no teste com lamas anaeróbias ativadas e na digestão anaeróbia. Apesar de o princípio de funcionamento ser comum a ambos os processos, existem algumas diferenças relacionadas com a composição do meio e do inoculo, forma dos substratos e técnica para a monitorização do gás libertado.

A monitorização da biodegradação, nos testes anaeróbios, é efetuada através da medição do aumento na pressão e/ou do volume resultante da libertação do CH₄, geralmente combinado com análise por cromatografia em fase gasosa (Bastioli, 2014; Massardier-Nageotte et al., 2006). No caso dos testes aeróbios, o arejamento contínuo permite que o fluxo de ar à saída seja analisado com recurso a sistemas de deteção de CO₂, geralmente detetores de infravermelhos, ou por titulação de uma solução alcalina absorvedora do CO₂ produzido (Amaral et al., 2012; Bastioli, 2014; Calmon et.al., 2000; Grima et al., 2000; Way et al., 2010). A quantidade acumulada de CO₂ gerado é expressa como uma percentagem do valor teórico esperado para conversão total do polímero em CO₂ (mineralização). A obtenção de um teor de CO₂ de 60%, ao fim de 28 dias, indica que o polímero tem biodegradabilidade imediata. Dado a baixa biodegradabilidade dos polímeros, grande parte das normas indica como duração máxima dos ensaios de respirometria 6 meses. Para corrigir possíveis erros na determinação do CO₂ produzido, é ainda recomendado fazer um balanço ao ciclo do carbono. Isto implica quantificar o carbono presente nos produtos solúveis e na forma sólidos, exigindo o uso de um conjunto de procedimentos e técnicas adicionais (Bastioli, 2014).

3.4 Materiais e métodos

3.4.1 Materiais

O TPU estudado, de base poliéster, foi fornecido pela empresa Procalçado S.A. e correspondendo a uma formulação utilizada na produção de solas para calçado. O aditivo comercial ECM Masterbatch Pellets™, baseado na mistura de EVA com fibras naturais foi fornecido pela empresa ECM Biofilms (Painesville, EUA). O amido de batata e a dimetilformamina (DMF) foram fornecidos pela Panreac Química (Barcelona, Espanha). O aditivo comercial de base amido foi adquirido pela Procalçado S.A. A celulose

microcristalina (Avicell PHP) foi adquirida à Sigma Aldrich (St. Louis, EUA), a lenhina sarkanda foi fornecida pela Granit S.A. (Lausanne, Suíça) e o glicerol foi adquirido à Scharlab (Barcelona, Espanha). O caldo nutritivo, o ágar, o ágar de Sabouraud e dextrose, o fungo *Aspergillus niger* ATCC16404, o fungo *Penicillium chrysogenum* MUCL29079 e a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* ATCC9027 foram fornecidos pela Liofilchem Bacteriology Products (Roseto degli Abruzzi, Itália), a bactéria *Bacillus subtilis* ATCC6633 foi fornecida pela TCS Bioscience Ltd (Buckingham, Reino Unido) e o ágar de cetrimida foi adquirido à HiMedia Laboratories (Bombaím, Índia).

3.4.2 Preparação de amostras de TPU

3.4.2.1 Amostras à escala laboratorial

Para a produção das amostras à escala laboratorial foram utilizados dois métodos: (i) moldação por injeção utilizando uma injetora Arburg (modelo Allrounder 220-90-350) (Elgin, EUA) disponível no CTCP e (ii) método da evaporação do solvente (*solvent casting*).

Para as amostras de TPU base e TPU incorporando os aditivos comerciais utilizou-se o método da moldação por injeção tendo-se produzido provetes com dimensões 16x3x0.2 cm³. O procedimento adotado consistiu na mistura do TPU com o aditivo comercial (10%, m/m; de acordo com informação disponibilizada pela empresa), adicionado na zona de alimentação à temperatura de 170°C, seguindo-se as fases de compressão e homogeneização a 180°C. Para a injeção no molde utilizou-se sempre uma pressão superior a 100 bar.

As amostras de TPU modificado com os aditivos naturais (celulose, amido e lenhina) incorporados com um teor de 4% (m/m); de acordo com o trabalho de Ignat e colaboradores (Ignat et al., 2011a) foram preparadas através do método de evaporação do solvente. O procedimento adotado consistiu nas seguintes etapas: (1) Preparação das soluções de TPU e aditivos: o TPU base (fornecido na forma de grânulos) foi dissolvido em DMF, resultando numa solução homogénea com 47.0% (m/m) de sólidos. A lenhina (20%, m/m) e a suspensão de celulose (10%, m/m) foram também preparadas em DMF. No caso do amido, preparou-se uma mistura com glicerol utilizando uma razão 3:2 ($m_{\text{glicerol}}/m_{\text{amido}}$); (2) Preparação das misturas TPU/aditivo: a preparação dos filmes foi efetuada através da mistura da solução de TPU e da solução de aditivo nas quantidades necessárias para obter uma concentração final de 4% (m/m) de aditivo no filme, seguida de agitação (10 minutos) para promover a homogeneização; (3) Obtenção dos filmes: a

mistura foi desgaseificada sob vácuo, introduzida num molde em Teflon com um diâmetro de 10.2 cm. Os filmes foram secos em estufa a 105°C durante 12 horas, seguindo-se uma etapa final de secagem a 60°C sob vácuo durante 24 horas.

3.4.2.2 Produção de protótipos de solados

A formulação que originou melhores resultados nos testes de biodegradação (TPU aditivado com 4% de lenhina) foi utilizada para produzir solados protótipo através de moldação por injeção nas instalações da empresa Procalçado S.A.. O procedimento adotado consistiu na mistura direta do TPU e da lenhina na zona de alimentação a 170°C, seguindo-se as fases de compressão e homogeneização a 190°C. A injeção no molde foi efetuada a uma pressão superior a 100 bar. A Figura 3.3 mostra os protótipos produzidos.



Figura 3.3 Solados protótipo produzidos à escala piloto.

3.4.3 Envelhecimento acelerado das amostras

O envelhecimento acelerado das amostras de TPU base e TPU aditivado foi efetuado numa câmara UV Suntets XLS+ (Atlas, Mount Prospect, EUA) equipada com um filtro de quartzo e vidro não revestido. As amostras foram introduzidas na câmara durante um período de 52 e 120 horas, sendo posteriormente recolhidas e armazenadas ao abrigo da luz. Este teste foi utilizado com pré-tratamento à etapa de biodegradação tendo sido apenas aplicado para as amostras base e modificadas com os aditivos comerciais.

3.4.4 Metodologias para a avaliação da biodegradação

A biodegradação das amostras foi testada aplicando as seguintes metodologias: (i) teste em placa com microrganismos isolados (fungos e bactérias); (ii) teste em placa com

consórcios do tipo fungo+fungo e fungo+bactéria; e (iii) teste em solo, à temperatura de 37 e de 58°C.

3.4.4.1 Teste em placa com microrganismos isolados

Os ensaios foram efetuados em placas de petri com agar de Sabouraud e dextrose para a inoculação dos fungos e consórcios, ou agar nutritivo para a inoculação das bactérias. Foram ensaiados os seguintes microrganismos: bactéria Gram negativa *Pseudomonas aeruginosa* ATCC9027, a bactéria Gram positiva *Bacillus subtilis* ATCC6633, o fungo *Aspergillus niger* ATCC16404 e o fungo *Penicillium chrysogenum*. Os ensaios foram realizados em duplicado.

Para os testes realizados com bactérias, procedeu-se à inoculação das pastilhas liofilizadas em caldo nutritivo seguido de incubação a 37°C durante 24 horas para promover o seu crescimento. Seguidamente procedeu-se à preparação da solução de inóculo através da adição de um volume variável da solução de bactérias à solução de Ringer, de forma a obter uma concentração de 0.5 McFarland. Esta concentração foi confirmada por espectroscopia UV (Varian Cary 50 Scan) a 625 nm. Na etapa seguinte procedeu-se à inoculação das placas por espalhamento desta solução na superfície do agar. As amostras de TPU, previamente cortadas com dimensão 6X6x2 mm³ e pesadas, foram colocadas na superfície do agar em condições de assepsia e inoculadas com 100 µL da solução de inóculo. Posteriormente procedeu-se à incubação das placas a 37°C durante 30 dias.

Para os ensaios com os fungos, procedeu-se à inoculação do micélio do fungo *P. chrysogenum* e das pastilhas liofilizadas de esporos de *A. niger*. O procedimento foi realizado em tubos de ensaio contendo agar de Sabouraud e dextrose em rampa, seguindo-se a incubação a 30°C durante 7 dias para promover o crescimento do micélio e a esporulação. Seguidamente efetuou-se a raspagem do micélio com uma ansa para a recolha dos esporos que foram suspensos em água destilada esterilizada. Esta suspensão foi posteriormente filtrada para remover resíduos de micélio e de agar, seguindo-se a sua concentração por centrifugação (15 min, 4000 rpm). A pastilha de esporos obtida foi novamente suspensa em 5 ml de água destilada esterilizada para posterior contagem numa câmara de Neubauer. Com base neste resultado, procedeu-se à diluição da suspensão até obter uma concentração de 1x10⁶ esporos/ml. A suspensão obtida foi utilizada para inocular as placas por espalhamento e as amostras por adição de 100 µl sobre estas. As placas foram seguidamente incubadas a 30°C durante 30 dias.

3.4.4.2 Teste em placa com consórcios

Foram testados dois consórcios (*A. niger*+*P. chrysogenum* e *A. niger*+*P. aeruginosa*).

Nos testes com o consórcio *A. niger*+*P. chrysogenum*, a área das placas de petri (preparadas com agar de Sabouraud e dextrose) foi dividida em duas zonas de dimensão idêntica. A inoculação dos esporos de cada um dos fungos foi feita por espalhamento à superfície, isoladamente, em cada uma das áreas. Seguidamente introduziu-se a amostra no centro da placa e reforçou-se a presença dos fungos na sua superfície pela adição de 50 µl de cada uma das soluções de esporos. As placas foram incubadas a 30°C durante 30 dias.

Para a inoculação do consórcio *A. niger*+*P. aeruginosa*, efetuaram-se vários testes para otimizar procedimento final a adotar dado que o tempo de crescimento da bactéria é inferior ao do fungo, podendo provocar a inibição do seu desenvolvimento. O procedimento final consistiu numa primeira etapa onde as placas (preparadas com agar de Sabouraud e dextrose) foram inoculadas com a solução de *P. aeruginosa* seguida da introdução de uma amostra de micélio de *A. niger* (dimensão 1x1 cm²), com dois dias de incubação, em cada um dos quatro quadrantes da placa. Posteriormente introduziu-se a amostra no centro da placa e inoculou-se a sua superfície com 100 µl da solução da bactéria e uma amostra de micélio do fungo. As placas foram incubadas a 37°C durante 30 dias.

3.4.4.3 Teste em solo

Relativamente ao teste em solo, o método foi implementado com base nas linhas de orientação gerais da norma ISO 20200:2004. O procedimento adotado consistiu na incubação de amostras de TPU (dimensão 1x1x0.2 cm³), previamente pesadas, em solo (teor de matéria orgânica >45% (m/m)). Para o efeito, colocou-se 1 kg de solo em caixas plásticas tendo-se corrigido o teor de humidade para 55% (m/m). As amostras de TPU foram etiquetadas e introduzidas no solo de forma distribuída. As caixas foram fechadas e incubadas a 37 e 58°C. Este ensaio teve a duração total de 6 meses, com recolha mensal de amostras para análise da evolução da biodegradação. Em cada tempo de amostragem procedeu-se à correção da humidade através da adição de água destilada em forma de *spray*.

3.4.4.4 Avaliação da evolução da biodegradação das amostras

A análise da evolução da biodegradação das amostras (testes em placa e solo) foi feita por observação do aspeto visual, com registo fotográfico (apenas no caso das amostras em solo), e determinação da perda de massa. Para o efeito, as amostras foram recuperadas a partir do meio, lavadas com álcool etílico e secas à temperatura ambiente e armazenadas num excicador. Posteriormente foram pesadas até atingir massa constante, i.e. obter uma diferença inferior a 2.0 mg entre duas pesagens consecutivas. A perda de massa foi calculada através da Equação (3.1), onde m_i é a massa inicial da amostra e m_f a massa da amostra após sujeita ao teste de biodegradação.

$$\text{Perda de massa} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (3.1)$$

Adicionalmente, fez-se a caracterização das alterações da estrutura química das amostras por Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR). Para o efeito recorreu-se a um equipamento FTIR Perkin Elmer (modelo Spectrum BX) (Waltham, EUA) a operar em modo ATR com um acessório Specac (Orpington, Reino Unido) equipado com um cristal de diamante. A aquisição de dados foi realizada entre 650 e 4000 cm^{-1} utilizando 16 *scans* por espectro com uma resolução de 4 cm^{-1} . Este estudo foi apenas realizado com as amostras de TPU base e TPU modificado com aditivos naturais (amido, celulose e lenhina) sujeitas à biodegradação em solo. As amostras foram analisadas antes e após serem sujeitas à etapa de biodegradação. Não foi efetuada correção de linha de base nem normalização dos espectros.

3.4.5 Metodologias para a caracterização físico-mecânica

Os protótipos industriais das solas produzidas foram caracterizados quanto à sua densidade, dureza, resistência à abrasão, resistência ao rasgamento, tração e alongamento no ponto de rutura, resistência à flexão e resistência à fadiga. Os testes foram realizados nas instalações do CTCP de acordo com as normas vigentes para o setor do calçado.

A densidade foi determinada utilizando o método B descrito na norma ISO 2781:2008. O procedimento consiste na realização das seguintes pesagens: picnómetro vazio (m_1), picnómetro com a amostra (m_2), picnómetro com a amostra e água (m_3) e picnómetro com água (m_4). A densidade foi calculada recorrendo à Equação (3.2).

$$Densidade(Mg/m^3) = \rho_{\text{água}} \left(\frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3 + m_2 - m_1} \right) \quad (3.2)$$

A dureza Shore A foi determinada de acordo com a norma ISO 868:2003 utilizando um durómetro Affri (Induno Olona, Itália). O método descrito é empírico destinando-se principalmente a fins de controlo. Os valores de dureza foram registados após 15±1 segundos a partir do momento em que o provete entra em contacto com a superfície da base do equipamento. De acordo com o método descrito na norma efetuaram-se cinco determinações em diferentes posições do provete, afastadas entre si 6 mm e a 9 mm do rebordo. O valor da dureza corresponde à média dos valores registados.

A resistência à abrasão tem como objetivo avaliar a resistência das solas à sua utilização. Esta foi determinada como a perda de volume (mm³) da amostra após sujeita à ação mecânica por ação de um tecido abrasivo num equipamento Pegasil, Zipor (São João da Madeira, Portugal), de acordo com o método A descrito na norma ISO 20871:2001. A perda de volume relativa foi determinada aplicando a Equação (3.3), onde M é a perda de massa do provete em mg, S_0 é a potência abrasiva padrão, S é a potência abrasiva determinada com um provete padrão de borracha e d é a densidade do provete de teste em mg/mm³.

$$Perda de volume (mm^3) = \left(\frac{M \times \left(\frac{S_0}{S} \right)}{d} \right) \quad (3.3)$$

A resistência ao rasgamento e à tração foi avaliada com base nas normas ISO 20872:2001 e ISO 22654:2002, respetivamente, utilizando um dinamómetro Jupiter da Pegasil, Zipor (São João da Madeira, Portugal). A resistência ao rasgamento é medida como a força mediana, expressa em Newtons, necessária para propagar um corte numa peça com formato tipo *trouser-shaped*, dividido pela espessura desta em mm. A resistência à tração corresponde à tensão de tração registada quando é aplicada a força máxima, enquanto o alongamento no ponto de rutura é dado pelo aumento relativo do comprimento da amostra registado neste ponto.

A resistência à flexão foi avaliada de acordo com a norma ISO 17707:2005 utilizando um equipamento constituído por uma máquina de flexão “BENNEWART” equipada com uma câmara fria, da Pegasil, Zipor (São João da Madeira, Portugal). Este teste avalia o efeito do material e padrão da sola na ocorrência e crescimento de cortes. A resistência à

flexão é determinada através do número de flexões necessário para iniciar e/ou propagar cortes na sola.

A resistência à fadiga (Ross Flex) foi determinada com base na norma BS 5131-2.1:1991 utilizando uma máquina de flexão “ROSS” Pegasil, Zipor (São João da Madeira, Portugal). Este método determina a resistência do material da sola à propagação de cortes devidos à flexão. Para o efeito, é feito um corte com 2 mm numa amostra de sola com forma retangular sendo esta posteriormente sujeita a repetidas flexões de 90° sobre um mandril. A inspeção visual da amostra é feita após 150 000 flexões (ciclos). A taxa de crescimento do corte é calculada pela divisão do comprimento do corte, medido em mm no final do teste, pelo número de flexões, em quilociclos (Kciclos).

3.5 Resultados

3.5.1 Seleção de microrganismos e constituição de consórcios

A seleção dos microrganismos a testar foi efetuada com base na bibliografia disponível. De entre os vários microrganismos referenciados como apresentando capacidade para degradar PU, selecionaram-se duas bactérias e dois fungos. As bactérias Gram negativa *Pseudomonas aeruginosa* e Gram positiva *Bacillus subtilis* foram selecionadas devido à sua capacidade para degradar PUs de base éster conforme documentado em vários estudos (Cregut et al., 2013; Rowe e Howard, 2002; Shah et al., 2013). Relativamente aos fungos, o *Aspergillus niger* foi selecionado devido à sua elevada capacidade de degradação de PU, tanto de base éster como éter (Amaral et al., 2012; Cregut et al., 2013). A escolha do *Penicillium chrysogenum* foi efetuada com base na referência (Eubeler, 2010) onde são referidos vários microrganismos com capacidade para degradar PU. Posteriormente, estes microrganismos validados quanto à sua capacidade de degradação do TPU base mediante realização de testes em placa. A Figura 3.4 mostra as placas com (a) *A. niger*, (b) *P. chrysogenum*, (c) consórcio *A. niger*+*P. chrysogenum* e (d) consórcio *A. niger*+*P. aeruginosa*. Não são apresentadas imagens dos testes individuais com bactérias dado a dificuldade da sua avaliação visual.

Na Figura 3.5 apresenta-se o registo da perda de massa observado para o PU sujeito aos vários testes em placa efetuados. No teste com as bactérias, a maior perda de massa foi registada com a *P. aeruginosa* (2.2%), enquanto que para o *B. subtilis* esta foi apenas de 1.0%. Estes resultados mostram um fraco desempenho das bactérias na degradação do TPU base, podendo este estar relacionado com a dificuldade de adesão destas à superfície da amostra. Para confirmar a viabilidade das bactérias, os biofilmes formados

à superfície da amostra foram recolhidos e inoculados para proceder ao isolamento destas. No caso da *P. aeruginosa* utilizou-se agar de ceftrimida e a viabilidade foi confirmada através do registo do crescimento das colónias e do aparecimento de uma coloração azul esverdeada típica desta bactéria, após o período de incubação de 24 h. No caso do *B. subtilis* a inoculação fez-se em agar nutritivo com incubação durante 24 h. Neste caso observou-se a formação de poucas colónias, indicando que o *B. subtilis* teve um crescimento pouco efetivo na amostra podendo justificar a fraca degradação observada (perda de massa de 1.0%). No caso dos fungos, em ambos os casos, observou-se um crescimento intensivo do micélio à volta da amostra, contudo sem conduzir a oclusão completa desta, tal como pode ser observado na Figura 3.4 (a) e Figura 3.4 (b), respetivamente para o *A. niger* e o *P. chrysogenum*. Os valores da perda de massa foram semelhantes entre si e ligeiramente superiores aos obtidos com as bactérias (2.4% para o *A. niger* e 2.3% para o *P. chrysogenum*). Tal pode ser justificado dado que o crescimento do micélio tem uma ação física sobre a superfície da amostra, tendo capacidade de penetrar nos poros e provocar fissuras que facilitam o acesso das enzimas ao material. Face aos resultados deste primeiro teste observou-se que o *B. subtilis* foi o microrganismo menos eficiente na degradação do TPU base, tendo os estudos prosseguido com os outros 3 microrganismos (*P. aeruginosa*, *A. niger* e *P. chrysogenum*), nomeadamente no que diz respeito à constituição de consórcios.

Na etapa seguinte fez-se o desenvolvimento de consórcios fungo+bactéria e fungo+fungo como estratégia para aumentar a capacidade de degradação. No contexto do desenvolvimento de consórcios, verificou-se que existe pouca informação disponível na literatura sobre a sua formação a partir da associação de microrganismos isolados, nomeadamente consórcios com interesse no campo da biodegradação dos TPUs, sendo que a maior parte dos estudos publicados focam a biodegradação de poluentes orgânicos persistentes (Mikesková et al., 2012). Assim, a otimização dos procedimentos para a inoculação dos consórcios passou por um conjunto de avaliações preliminares onde se testaram diferentes concentrações da solução da bactéria, diferentes formas de inoculação dos fungos (nomeadamente na forma de esporos e na forma de micélio) e procedimentos de incubação distintos. Verificou-se que no caso do *A. niger*, o tempo de crescimento depende do procedimento de inoculação; se esta for feita na forma de esporos necessita de 7 dias de incubação e no caso de se utilizar micélio o crescimento ocorre em 24h. Assim, o crescimento rápido da *P. aeruginosa* (24h) inibe o desenvolvimento do *A. niger* quando inoculado na forma de esporos, sendo, contudo, viável o crescimento simultâneo (método de inoculação preferencial) dos dois microrganismos quando este se utiliza na forma de micélio. Para as concentrações de *P.*

aeruginosa utilizadas (0.25 e 0.50 McFarland) verificou-se que não há diferença significativa quando se utiliza o procedimento de inoculação do fungo na forma de esporos. Assim optou-se por utilizar 0.50 McFarland, já que corresponde à concentração anteriormente utilizada nos testes com os microrganismos individuais. Para o desenvolvimento de consórcios fungo+fungo verificou-se que ambos podem ser inoculados na forma de esporos, tendo sido este o procedimento seguido.

Os consórcios selecionados para prosseguir os estudos foram o *A. niger*+*P. aeruginosa* (fungo+bactéria) e o *A. niger*+*P. chrysogenum* (fungo+fungo). No caso do consórcio *P. chrysogenum*+*P. aeruginosa* (fungo+bactéria) verificou-se que o fungo inibia o crescimento da bactéria. De facto, o *P. chrysogenum* produz substâncias precursoras da produção da penicilina que podem justificar o efeito bacteriostático sobre a *P. aeruginosa*. Estes consórcios foram avaliados pelo seu desempenho na degradação do PU base (Figura 3.4).

A observação das placas permitiu verificar, no caso do consórcio *A. niger*+*P. aeruginosa*, um crescimento intensivo resultando no recobrimento total da amostra de PU (Figura 3.4 (d)). No caso do *A. niger*+*P. chrysogenum* tal não se verificou (Figura 3.4 (c)). As perdas de massa registadas no final do teste (Figura 3.5) evidenciaram uma capacidade de degradação superior para o caso do consórcio *A. niger*+*P. aeruginosa* (4.2%), comparativamente ao consórcio *A. niger*+*P. chrysogenum* (2.4%). Assim, os resultados obtidos apontam para a existência de uma atividade sinérgica entre a degradação fúngica e bacteriana conforme relatado, também, em outros estudos (Mikesková et al., 2012). Tal pode estar relacionado com o mecanismo de ataque à amostra; o *A. niger* acede à amostra através do crescimento do micélio e produção de enzimas extracelulares que provocam a cisão das cadeias moleculares, facilitando o acesso das enzimas produzidas pela *P. aeruginosa*, comparativamente ao seu uso isolado.

Com base nos estudos efetuados com o TPU base, nomeadamente no que respeita à perda de massa registada com os microrganismos e consórcios testados, os testes de avaliação do efeito de diferentes aditivos promotores da biodegradação prosseguiram com a *P. aeruginosa* e *A. niger* e respetivo consórcio.

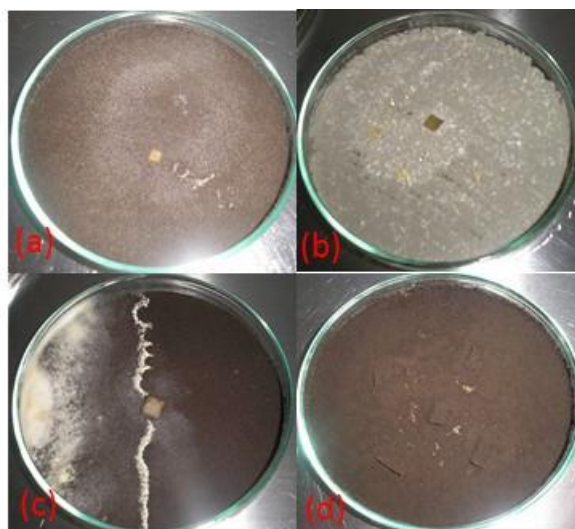


Figura 3.4 Teste do TPU base em placa com microrganismos: (a) *A. niger*, (b) *P. chrysogenum*, (c) consórcio *A. niger*+*P. chrysogenum* e (d) consórcio *A. niger*+*P. aeruginosa*. Imagens registadas no final do período de incubação de 30 dias.

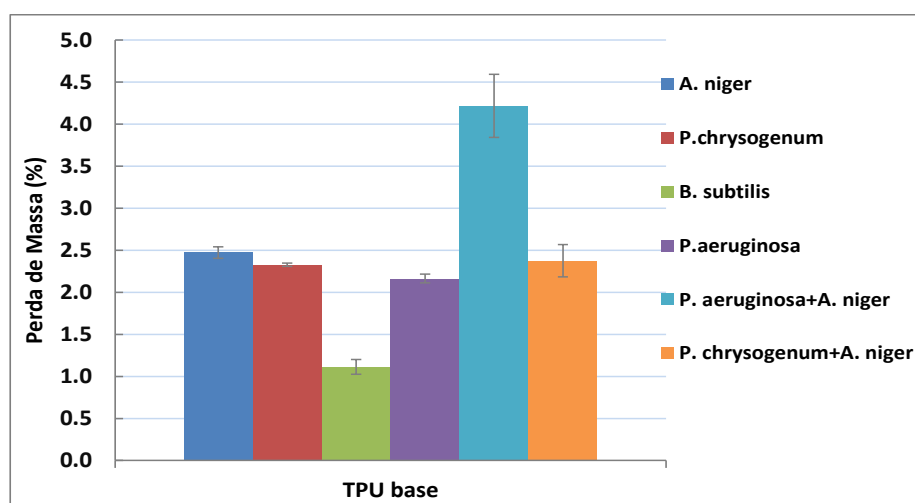


Figura 3.5 Perda de massa das amostras de TPU base biodegradadas com os diferentes microrganismos individuais e associados em consórcio.

3.5.2 Ensaio de envelhecimento como pré-tratamento

O envelhecimento das amostras de TPU base, por ação da radiação UV, foi testado como estratégia de pré-tratamento ao processo de biodegradação. De acordo com alguns estudos publicados, que avaliam o efeito do envelhecimento de poliuretanos por ação da luz solar, verificou-se que esta provoca a degradação das cadeias poliméricas mediante reações foto e termo-oxidativas. Estas reações têm como efeito a alteração do aspeto, morfologia e das propriedades mecânicas (Boubakri et al., 2010; Oprea e Oprea, 2002; Rosu et al., 2009). De uma forma geral, estes trabalhos mostraram que o envelhecimento de amostras de PU baseados em isocianatos aromáticos, nomeadamente

MDI, resulta no seu amarelecimento em consequência da degradação envolvendo a cisão do grupo uretano e a oxidação do grupo metileno central do MDI (formação de quinonas). O amarelecimento foi intensificado com o aumento do tempo de exposição. Esta degradação física é acompanhada da diminuição das propriedades mecânicas e, conseqüentemente, do tempo de vida do material. Considerando estas observações, é expectável que as amostras de TPU envelhecidas sejam mais propensas à biodegradação.

No presente trabalho, o TPU base foi envelhecido de acordo com 2 tempos distintos (52 e 120 horas) tendo-se observado que as amostras sujeitas à exposição durante 52 horas mantiveram a cor original enquanto que as sujeitas a 120 horas apresentaram uma coloração amarela mais intensa, tal como se pode observar nas imagens da Figura 3.6. Seguidamente estas amostras de TPU envelhecidas (TPU E52h e TPU E120h, respetivamente para 52 e 120 horas) foram submetidas a testes de biodegradação em placa com os microrganismos *P. aeruginosa* e *A. niger* individuais, o consórcio formado por ambos e a testes em solo a 37°C.



Figura 3.6 Amostras de TPU base, TPU base envelhecido 52h e TPU base envelhecido 120h antes do teste em solo.

As perdas de massa registadas nos testes em placa estão representadas na Figura 3.7. De uma forma geral concluiu-se que o envelhecimento teve um efeito positivo na biodegradação, dado que as perdas de massa observadas para as amostras envelhecidas foram superiores às registadas para o TPU base. Para os testes com os microrganismos individuais verificou-se que a perda de massa do TPU E52h, no teste com *A. niger*, foi 5.7%, sendo superior à registada para o TPU E120h (4.6%). No caso do teste com a *P. aeruginosa*, a perda de massa aumentou com o tempo de envelhecimento, tendo sido registados valores de 3.7 e 4.9%, para o TPU E52h e o TPU E120h, respetivamente. No que respeita aos resultados obtidos com o consórcio, o TPU E52h teve uma perda de massa de 9.7% enquanto que para o TPU E120h se registou 10.8%. Estes resultados mostram, mais uma vez, que o consórcio *A. niger*+*P. aeruginosa* apresenta maior capacidade de biodegradação para as amostras em estudo.

Relativamente ao teste de biodegradação em solo, a recolha das amostras foi realizada mensalmente até um período máximo de 6 meses. Para esses tempos de amostragem foi feita a avaliação das alterações de aspeto (inspeção visual) (Figura 3.8) e perda de massa (Figura 3.9). A cor das amostras de TPU E52h, que apresentou pouca modificação decorrente do teste de envelhecimento, no teste de biodegradação intensificou-se a partir do segundo mês. No que respeita ao TPU E120h verificou-se uma alteração da cor significativa com o envelhecimento, tendo esta, também, intensificado ao longo do teste de biodegradação (para os 6 meses apresentou uma coloração acastanhada). De notar ainda que foi detetada a presença de pequenas fissuras, associadas à atividade microbiana, nas amostras de TPU E52h e TPU E120h analisadas para os tempos de 5 e 6 meses. Estas observações indicam que o nível de biodegradação atingido foi significativo. Relativamente às perdas de massa registadas, ao fim do período de 6 meses, estas foram de 21.2 % e 22.6%, respetivamente para o TPU E52h e o TPU E120h, superiores ao valor observado para o TPU base (10.5%) no mesmo tempo.

Face aos resultados obtidos, o envelhecimento por radiação UV apresenta potencial para ser utilizado como um pré-tratamento ao processo de biodegradação. Adicionalmente, verificou-se que o efeito do tempo exposição das amostras (52 versus 120h) resultou apenas em alterações residuais na perda de massa observada nos testes de biodegradação em solo, tendo o tempo de 52h sido selecionado para ensaios posteriores.

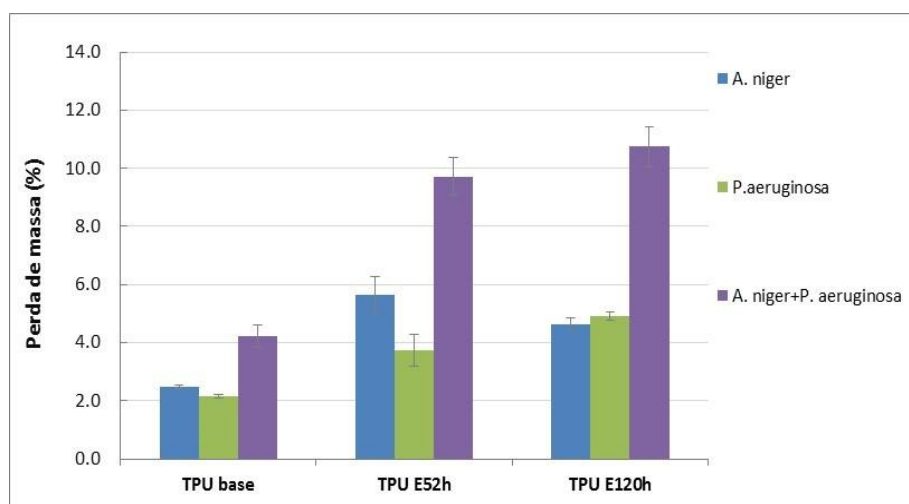


Figura 3.7 Perda de massa das amostras de TPU base e TPU envelhecido 52 e 120 horas, registada nos testes em placa.

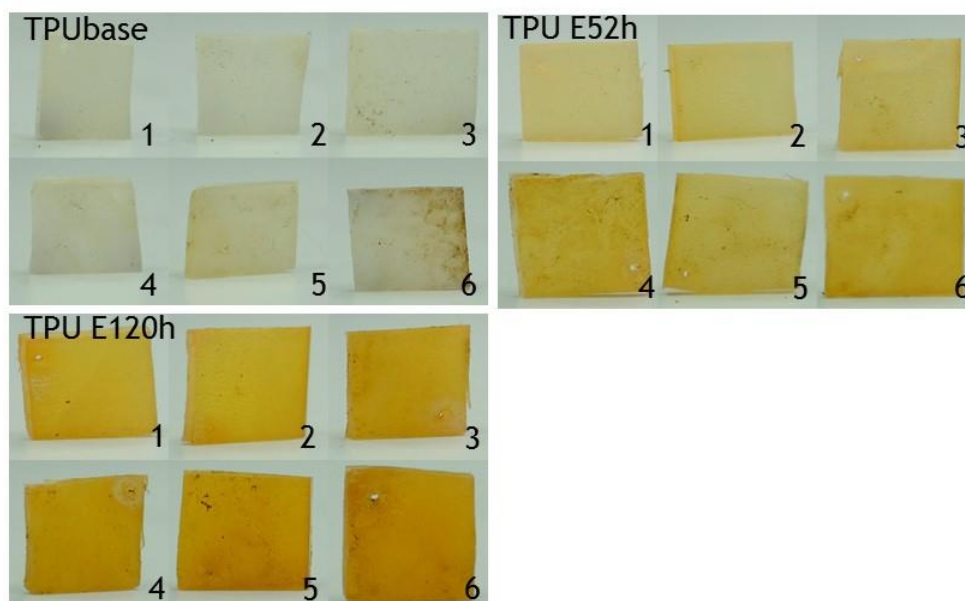


Figura 3.8 Amostras de TPU base, TPU base envelhecido 52 e 120h, após serem submetidas ao teste em solo a 37°C e recuperadas mensalmente, ao longo de 6 meses.

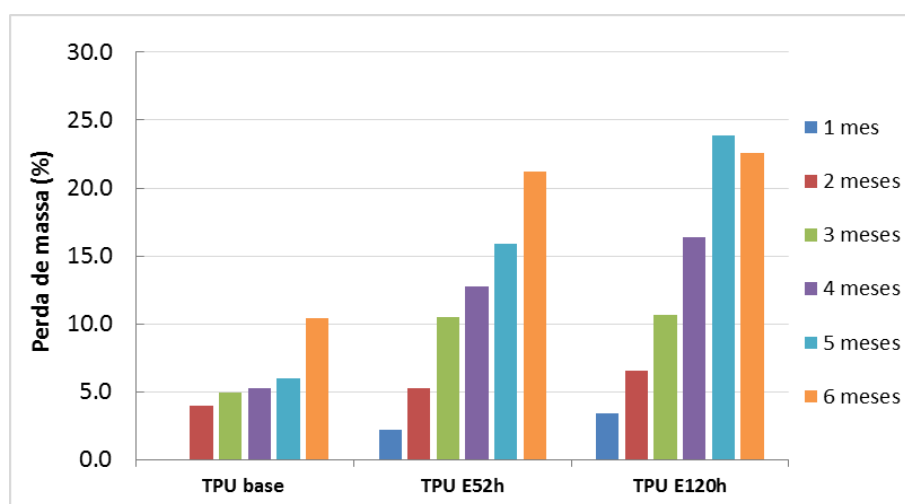


Figura 3.9 Perda de massa das amostras do TPU base, TPU E52h e TPUE 120h, submetidas ao teste em solo a 37°C e recolhidas mensalmente ao longo de 6 meses.

3.5.3 Ensaio com aditivos comerciais

Neste estudo efetuou-se a modificação do TPU base com aditivos comerciais existentes no mercado e referenciados como potenciadores da biodegradação. Os dois aditivos selecionados têm composições distintas, sendo um de base amido (A. Amido) e o outro uma mistura de EVA com fibras naturais (A. EVA/Fibras naturais). Na produção dos TPU modificados incorporou-se um teor de 10% (m/m) de cada um dos aditivos. De acordo com dados de alguns fornecedores, nomeadamente da ECM Biofilms, a incorporação de

1.0% é suficiente para causar um incremento significativo da biodegradação (Sinclair, 2004). A biodegradação das amostras produzidas foi avaliada pelo teste em placa utilizando os microrganismos selecionados nos estudos preliminares e os consórcios constituídos. Adicionalmente, a biodegradação foi também avaliada no teste em solo a 37°C.

De uma forma geral verificou-se que a perda de massa obtida nos ensaios de biodegradação foi baixa (Figura 3.10). Para o TPU base, a degradação foi ligeiramente superior no teste realizado com o *A. niger* (2.5%), relativamente ao realizado com a *P. aeruginosa* (2.2%). A maior perda de massa foi obtida com o consórcio (4.2%). No que respeita à degradação das amostras do TPU modificado com o aditivo de base amido foram obtidos valores de 2.0 e 2.5% nos ensaios com *P. aeruginosa* e *A. niger*, respetivamente. No caso do aditivo contendo uma mistura de EVA com fibras naturais, os valores correspondentes foram de 1.6 e 2.1%. No caso do consórcio *A. niger*+*P. aeruginosa*, obtiveram-se resultados mais promissores com valores de 10.3 e 11.7% para os aditivos de base amido e EVA/fibras naturais, respetivamente. Tal evidenciou uma atividade sinérgica entre a degradação fúngica e bacteriana, tal como constado anteriormente no estudo de seleção dos microrganismos. Não obstante, as perdas de massa registadas foram modestas, indicando que os aditivos testados têm um efeito pouco potenciador da biodegradação.

Relativamente ao teste de biodegradação em solo, a recolha das amostras foi realizada mensalmente para determinação da perda de massa e inspeção visual. Para todas as amostras testadas, a inspeção visual revelou poucas alterações ao nível do aspeto tal como evidenciado na Figura 3.11. Ambas as amostras modificadas apresentaram alteração da cor, nomeadamente com intensificação da cor amarela ao longo do tempo. No que respeita ao TPU base, amostra com uma coloração inicial mais esbranquiçada, a alteração de cor só se tornou visível a partir do quinto mês. De notar ainda que, para todas as amostras, não foi detetada a presença de fissuras decorrentes da atividade microbiana. No que concerne às perdas de massa registadas ao fim de 6 meses de teste (Figura 3.12) obtiveram-se valores de 10.5% para o TPU base, 12.4% para o TPU+A. amido e 12.5% para o TPU+A. EVA/fibras naturais. A diferença entre a perda de massa registada para o TPU base e para as amostras modificadas rondou um acréscimo de apenas 2.0%, indicando que a utilização destes aditivos é pouco efetiva para os TPUs. Este resultado contraria a informação fornecida pelos fornecedores dos aditivos, nomeadamente pela ECM Biofilms que indica que estes são adequados, num teor de 1.0%, para poliolefinas e termoplásticos em geral. Não obstante ter-se utilizado um teor superior (10.0%) os

resultados ficaram muito aquém do esperado. De acordo com o estudo de Selke e colaboradores (Selke et al., 2015), os aditivos na classe dos oxobiodegradáveis, biodegradáveis e mistura de ambos, comercializados como potenciadores da biodegradação de polietileno de baixa densidade e poli(etileno tereftalato), não conduziram à degradação durante o período de 1095 dias utilizado no estudo, quer em condições aeróbias quer anaeróbias. Estes resultados estão de acordo com os obtidos no presente estudo, na medida em que demonstram o baixo incremento da biodegradação dos materiais plásticos que utilizam este tipo de aditivos.

Adicionalmente, foi também testado, previamente aos testes de biodegradação, o efeito do envelhecimento nas condições determinadas anteriormente (52h). Neste caso, e comparativamente aos ensaios sem envelhecimento, obtiveram-se valores superiores (22.0% comparativamente a 12.4% para o A. Amido); contudo semelhantes ao efeito isolado do envelhecimento que foi de 21.2%.

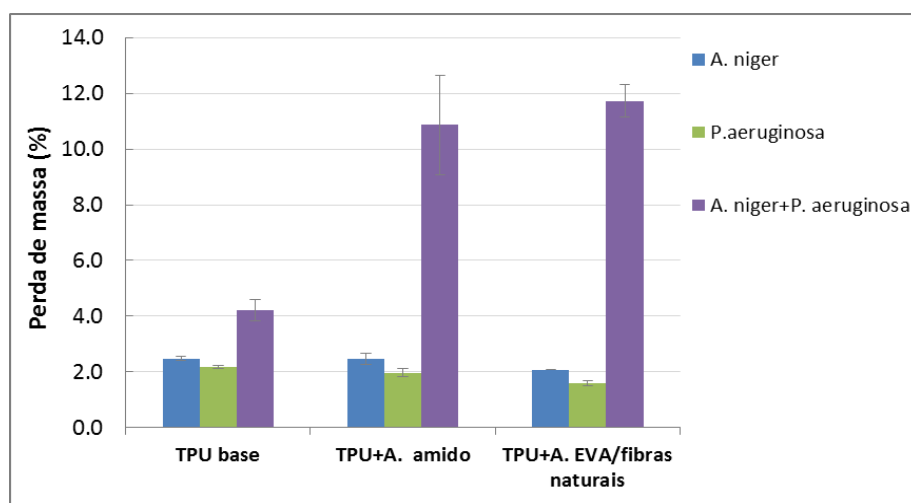


Figura 3.10 Perda de massa das amostras de TPU base e TPU modificado com os aditivos comerciais, registada nos testes em placa.

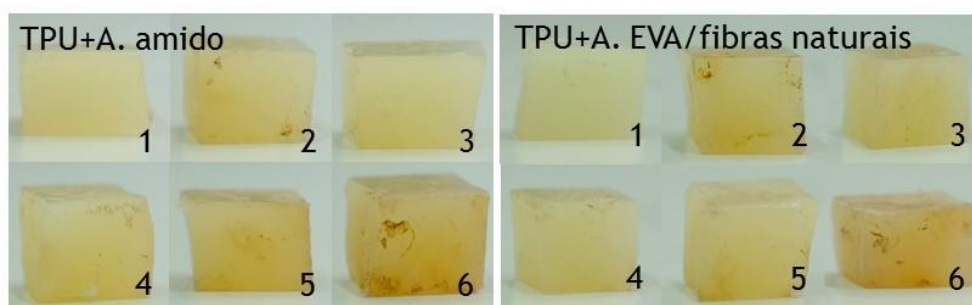


Figura 3.11 Amostras de TPU+A. amido e TPU+A. EVA/fibras naturais, após serem submetidas ao teste em solo a 37°C e recuperadas mensalmente, ao longo de 6 meses.

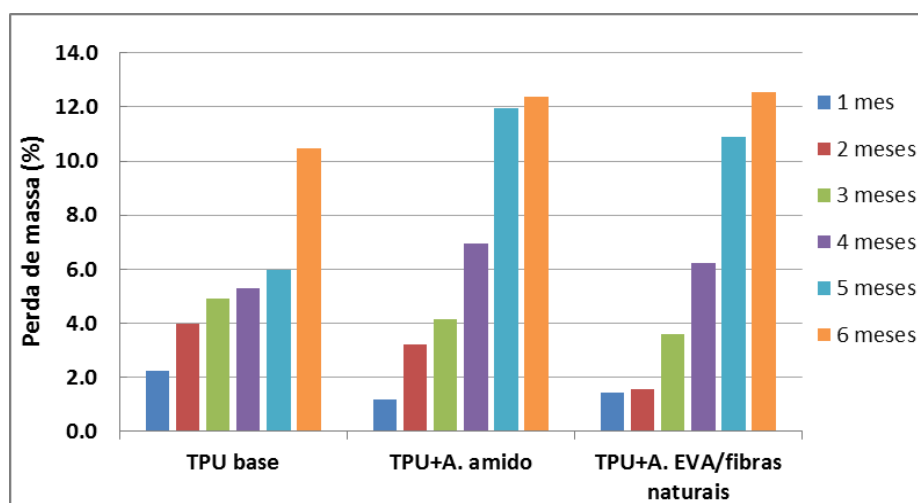


Figura 3.12 Perda de massa das amostras de TPU base, TPU+A. amido e TPU+A. EVA/fibras naturais, submetidas ao teste em solo a 37 °C e recolhidas mensalmente ao longo de 6 meses.

3.5.4 Ensaios com aditivos naturais

A modificação do TPU de base pela incorporação de produtos naturais (lenhina, celulose e amido) foi selecionada tendo em consideração que a presença destes aditivos na formulação, mesmo em quantidades baixas, incrementa a sua propensão para a biodegradação, para além de melhorar as propriedades mecânicas do material. De acordo com Ignat e colaboradores (Ciobanu et al., 2004; Ignat et al., 2011a), a incorporação de 4% de lenhina num poliuretano de base poliéster incrementou a sua biodegradabilidade. A aditivação do TPU com amido plastificado com glicerol é referida na literatura como uma alternativa viável para este fim (Zia et al., 2015; Spychaj et al., 2001). No que concerne à incorporação da celulose, estão disponíveis na literatura alguns estudos onde o reforço do TPU é feito com nanopartículas produzidas a partir de celulose microcristalina (Wu et al., 2007; Pei et al., 2011). Adicionalmente, este tipo de celulose é um biopolímero biodegradável utilizado como material de referência na avaliação da biodegradabilidade de materiais plásticos com base na norma ISO 14855-1:2005. Tanto quanto é do nosso conhecimento apenas no trabalho de Oprea e colaboradores (Oprea et al., 2016) é feita a avaliação simultânea da capacidade de reforço e biodegradação da celulose quando incorporada em poliuretanos.

Neste contexto, o presente estudo teve como principal objetivo avaliar o efeito da aditivação do TPU com lenhina, celulose e amido no incremento da biodegradação. A avaliação da biodegradação das amostras produzidas foi realizada recorrendo às metodologias já descritas e utilizando os microrganismos selecionados (bactéria Gram

negativa *Pseudomonas aeruginosa* e o fungo filamentoso *Aspergillus niger*) e respectivo consórcio. Relativamente ao teste em solo, este foi realizado durante 6 meses utilizando duas temperaturas de incubação, 37 e 58 °C, de forma a avaliar a capacidade de biodegradação da fauna microbiana mesófila (37 °C) e termófila (58 °C). O teste realizado a 58 °C teve também como objetivo simular as condições de compostagem reais.

Nos testes em placa, e para o caso do *A. niger*, foi possível observar o crescimento do micélio do fungo sobre as amostras, indicando a ausência de inibição. Para a *P. aeruginosa* observou-se a formação de um biofilme na superfície das amostras. Relativamente ao consórcio *A. niger*+*P. aeruginosa*, a observação das placas durante o período de incubação permitiu registar um crescimento bacteriano mais rápido que o fúngico. Quanto à perda de massa observada para o TPU base (TPU não aditivado) confirmou-se que esta atingiu valores modestos (cerca de 4.2% com o consórcio) (Figura 3.13). No que respeita à degradação das amostras de TPU modificadas com lenhina (TPU+4L), celulose (TPU+4C) e amido (TPU+4A), as perdas de massa registadas no teste com a *P. aeruginosa* foram ligeiramente superiores às obtidas com o *A. niger*, de acordo com os dados mostrados na Figura 3.13. As perdas de massa obtidas com a *P. aeruginosa* foram de 13.2%, 9.8% e 11.5% para as amostras TPU+4L, TPU+4C e TPU+4A, respetivamente. No caso do teste com *A. niger*, as perdas de massa obtidas foram de 11.5% para o TPU+4L, 7.2% para o TPU+4C e 9.1% para o TPU+4A. Contudo, no caso do consórcio *A. niger*+*P. aeruginosa*, a perda de massa aumentou significativamente para todas as amostras de TPU modificado, sendo o valor superior (19.7%) registado para a amostra aditivada com celulose (TPU+4C). Os valores registados para o consórcio evidenciam, uma vez mais, a existência de uma atividade sinérgica entre a degradação fúngica e bacteriana, que é potenciada pela produção combinada de enzimas com atividade catabólica (Mikesková et al., 2012).

Relativamente aos aditivos testados nesta secção, a lenhina (TPU+4L) originou os melhores resultados nos testes com os microrganismos individuais, enquanto que a celulose apresentou os melhores resultados com o consórcio.

Os testes de biodegradação em solo foram realizados durante 6 meses tendo a incubação sido efetuada a 37 e 58 °C. A Figura 3.14(a) mostra o sistema experimental utilizado para a incubação das amostras. A recolha de amostras foi realizada mensalmente para determinação da perda de massa e inspeção visual. A 37 °C foram registadas as seguintes observações:

- A cor do TPU base sofreu alterações, passando de branco a amarelo (concordante com os ensaios realizados na secção 1.5.3). Observou-se também que as amostras foram sendo progressivamente cobertas, ao longo do período de duração do teste, por micélio dos fungos. A Figura 3.14 (b) mostra o aspeto da amostra recuperada ao fim do sexto mês de teste;
- Para as amostras de TPU modificadas com os aditivos naturais observou-se a formação de fissuras no material testado, sendo este aspeto mais visível para a amostra TPU+4L (Figura 3.15). Relativamente ao crescimento microbiano na superfície das amostras, este foi observado desde o primeiro mês, sendo mais intenso ao sexto mês.

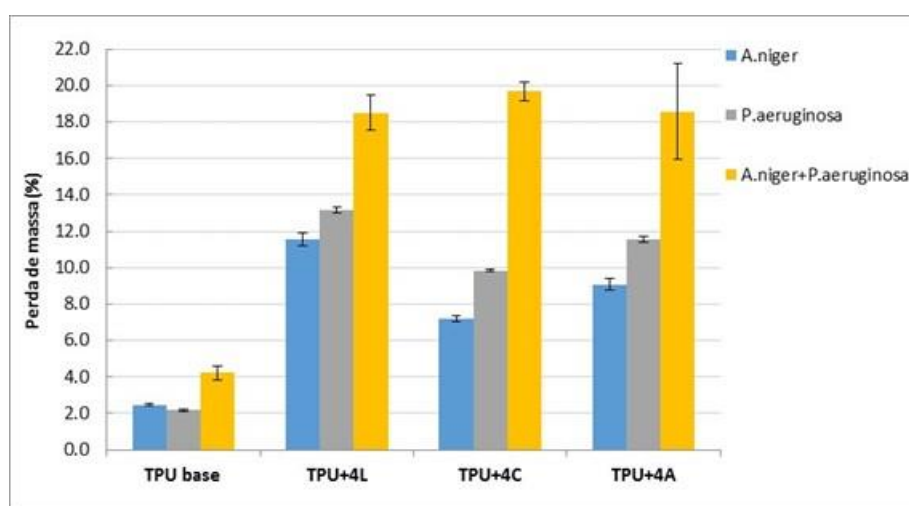


Figura 3.13 Perda de massa das amostras de TPU base e TPU aditivado com lenhina, celulose e amido, registada nos testes em placa com o *A. niger*, a *P. aeruginosa* e o consórcio (30 dias).

Para as amostras testadas a 58°C, observou-se:

- Para o TPU base, verificou-se que o efeito do amarelecimento foi intensificado relativamente às amostras testadas a 37°C. Ao sexto mês a amostra estava completamente coberta por micélio, tal como pode ser observado na Figura 3.14 (c). Adicionalmente, nestas condições de teste, foi ainda possível observar a formação de fissuras na superfície do material. Estes resultados estão de acordo com os observados no trabalho de Zafar e colaboradores (Zafar et al., 2013) que estudaram a biodegradação de TPU de base poliéster em composto durante 12 semanas a diferentes temperaturas de incubação (25, 40 e 50°C), tendo registado uma deterioração física mais acentuada para as amostras incubadas 50°C;

- Para as amostras do TPU modificado com os aditivos naturais verificou-se uma degradação acentuada que levou à desintegração das amostras a partir do 4º mês de teste. Este efeito progressivo foi visível logo no 1º mês tendo as amostras mostrado um recobrimento considerável com micélio e apresentado desde logo fissuras superficiais. Para as amostras TPU+4C e TPU+4A observou-se uma evolução de transparente para castanho (Figura 3.16). Com base nestas observações foi possível concluir que o nível de biodegradação alcançado foi elevado.



Figura 3.14 Testes de biodegradação em solo: Sistema experimental utilizado para a incubação das amostras (a), aspeto da amostra de TPU base recuperada após 6 meses de degradação a 37°C (b) e 58°C onde é destacado o crescimento intensivo de micélio de fungo (c).

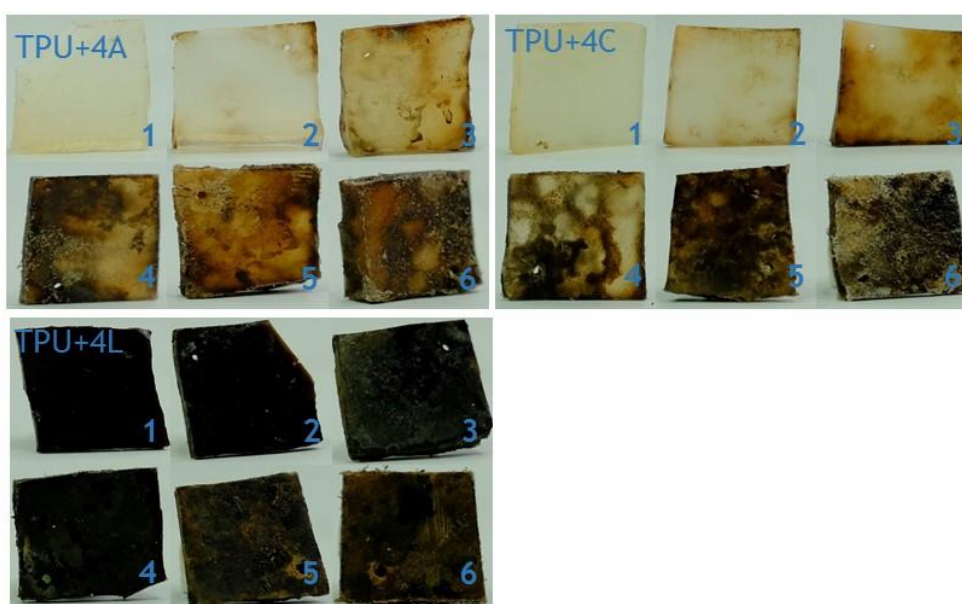


Figura 3.15 Amostras de TPU+4A, TPU+4C e TPU+4L submetidas ao teste em solo a 37°C e recolhidas mensalmente ao longo de 6 meses.

Relativamente aos resultados de perda de massa registados ao final de 6 meses a 37°C (Figura 3.17), o valor superior foi de 36.6% para a amostra TPU+4L. Para as restantes amostras obteve-se 27.0 e 30.0%, respetivamente para o TPU+4C e TPU+4A. Para o TPU

base registou-se uma perda de massa de apenas 10.5%. Estes resultados mostram o efeito positivo na biodegradação decorrente da modificação do TPU com os aditivos de origem natural, tal como já observado nos testes em placa. No que respeita à fauna microbiana presente no teste em solo a esta temperatura, espera-se na maioria fungos e bactérias mesófilos (crescem a temperaturas moderadas (25 a 37°C)) e uma pequena fração de microrganismos termófilos. Este é o caso dos basidiomicetes que sendo predominantemente termófilos também podem apresentar atividade a temperaturas inferiores. Os primeiros apresentam uma boa aptidão para degradar polissacarídeos e celulose e os segundos são conhecidos como microrganismos eficientes na degradação de lenhina, degradando também a celulose e os polissacarídeos (Culleton et al., 2013; Zafar et al., 2013; Sánchez, 2009).

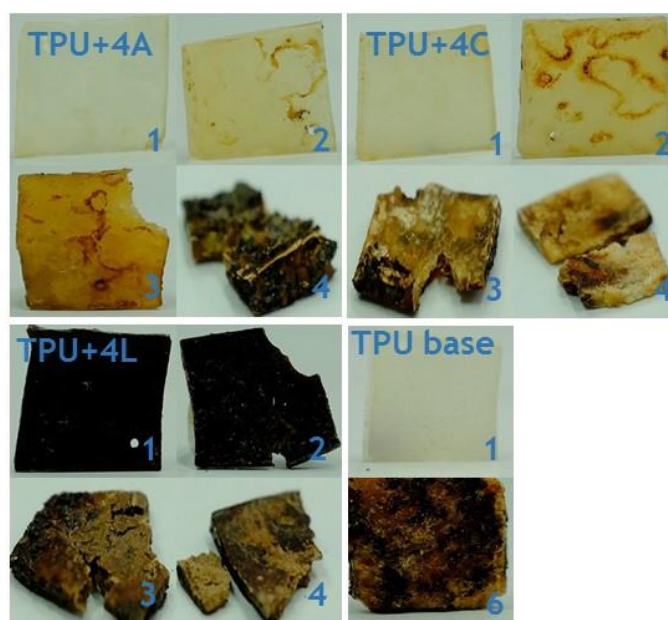


Figura 3.16 Amostras de TPU+4A, TPU+4C e TPU+4L submetidas ao teste em solo a 58°C e recolhidas mensalmente ao longo de 4 meses; e TPU base submetido ao teste em solo a 58°C e recolhido nos meses 1 e 6.

No que respeita ao teste em solo a 58°C (Figura 3.18), a perda de massa atingida pelo TPU base, ao fim do período de teste de 6 meses, foi de 37.0%, bastante superior ao valor obtido a 37°C (10.5%). Este aumento na perda de massa foi observado de forma mais marcante nas amostras modificadas com os aditivos naturais onde se observaram valores superiores a 50%, já ao 4º mês de teste. O valor superior foi obtido para a amostra TPU+4L (67.0%). De uma geral os resultados de perda de massa obtidos neste estudo foram superiores aos obtidos em estudos similares presentes na literatura. Por exemplo,

Krasowská e colaboradores (Krasowska et al., 2012) avaliaram a biodegradação de três tipos de poliuretanos (dois de base poliéster e um de base poliéter) em composto durante 24 meses à temperatura ambiente. No final de 6 meses de teste, a perda de massa máxima foi de 14.0%, tendo sido atingida por uma amostra de base éster.

Em síntese, os resultados obtidos mostram o sucesso da modificação do TPU com os aditivos de origem natural no que concerne ao incremento da biodegradabilidade do TPU. Adicionalmente, o nível de desintegração atingido pela amostra TPU+4L constitui um bom indicador para o sucesso da integração deste material no sistema de compostagem convencional.

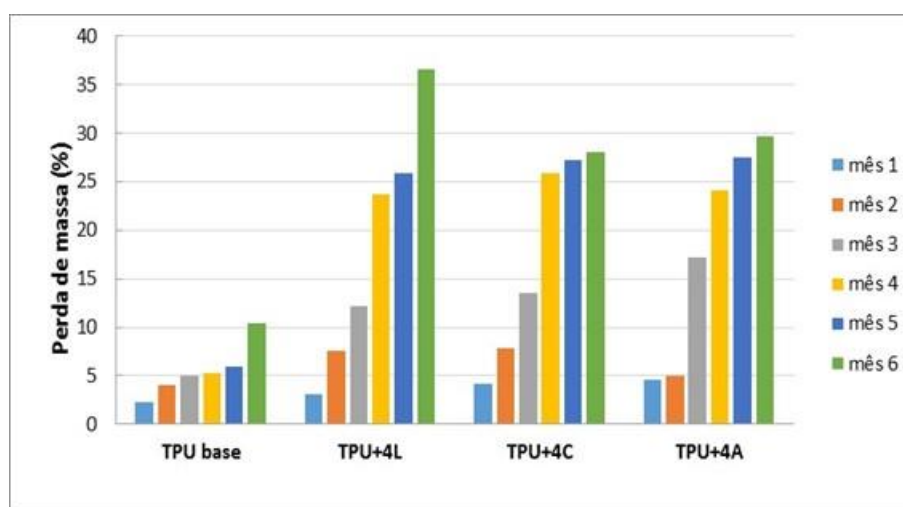


Figura 3.17 Perda de massa das amostras de TPU base, TPU+4L, TPU+4C e TPU+4A registada no teste em solo a 37°C, recolhidas mensalmente ao longo de 6 meses.

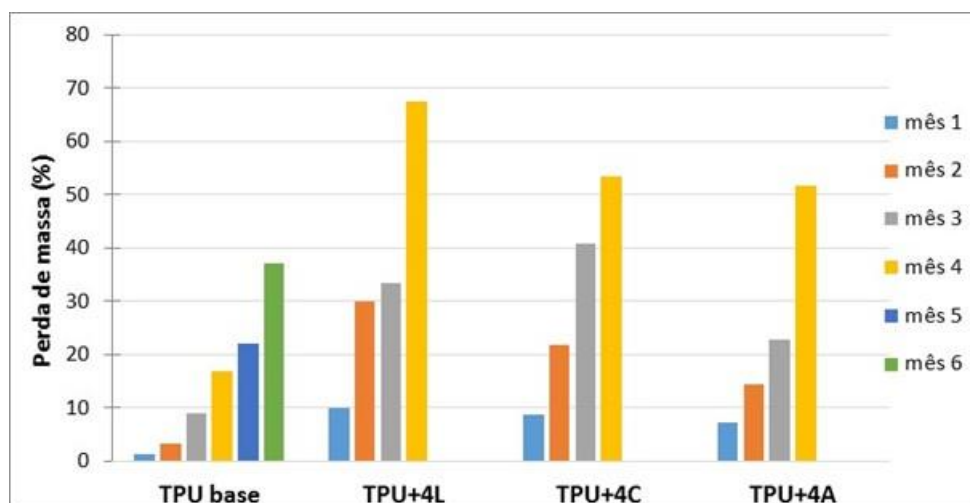


Figura 3.18 Perda de massa das amostras de TPU+4L, TPU+4C e TPU+4A registada no teste em solo a 58°C, recolhidas mensalmente ao longo de 4 meses, e amostras de TPU base recolhidas mensalmente ao longo de 6 meses.

3.5.5 Análise das modificações estruturais por FTIR

As modificações estruturais ocorridas nas amostras de TPU base e TPU aditivadas com lenhina, celulose e amido, sujeitas aos testes de biodegradação em solo, foram analisadas por FTIR. É expectável que o ataque microbiano levado a cabo pelos microrganismos presentes no solo origine a degradação das ligações uretano (-O-CO-NH) e éster (-CO-O). De acordo com a literatura, os produtos originados pela degradação dos poliuretanos de base éster são derivados álcool e amina com a formação intermediária de ácidos (Zheng et al., 2005). Os resultados das análises de FTIR das amostras de TPU são apresentados na Figura 3.19. Os espectros das amostras testadas a 37°C corresponde à amostra recuperada ao 6º mês de teste enquanto a 58°C os espectros correspondem às amostras recuperadas ao 4º e 6º meses de teste, para as amostras modificadas e TPU base, respetivamente. Analisando os espectros obtidos para as amostras originais do TPU modificado com celulose e amido foi possível observar que as modificações relativamente ao espectro do TPU base foram mínimas. No caso do TPU modificado com lenhina verificou-se um ligeiro incremento na intensidade das vibrações registadas a 2920 e 2850 cm⁻¹ (estiramento simétrico e assimétrico do CH₂).

Nas amostras originais (amostras antes de serem sujeitas aos testes de biodegradação), a região compreendida entre 3700 e 3100 cm⁻¹ é dominada pela vibração correspondente ao estiramento do grupo N-H do uretano associado por ligações de hidrogénio (vibração centrada a 3330 cm⁻¹). A degradação microbiana provoca maioritariamente o surgimento e/ou alargamento de duas bandas de absorção: uma a 3500 cm⁻¹ (atribuída ao estiramento do grupo OH) e outra a 3290 cm⁻¹ (atribuída ao estiramento do N-H livre), estando estas relacionadas com a degradação do grupo uretano. Estas alterações são visíveis nos espectros de todas as amostras de TPU modificado com os vários aditivos naturais e degradadas a 37°C (6 meses). Este efeito é mais visível nas amostras degradadas a 58°C (4 meses). No caso do TPU base, esta observação é apenas perceptível no espectro da amostra testada a 58°C e para o período de teste de 6 meses.

Adicionalmente, na região de absorção do grupo carbonilo verifica-se a diminuição da intensidade da vibração a 1720 cm⁻¹ (atribuída aos carbonilos (uretano e éster) livres e/ou associados por ligações de hidrogénio) para todas as amostras modificadas e testadas a 37°C, sendo esta diminuição mais marcante na amostra TPU+4L. As condições de degradação que utilizam a temperatura de 58°C conduziram a efeitos mais acentuados nesta vibração, incluindo o seu deslocamento para frequências inferiores

(próximas de 1700 cm^{-1}). No caso do TPU base, esta observação é apenas perceptível no espectro da amostra testada a 58°C e para o período de teste de 6 meses. A vibração atribuída ao estiramento simétrico do grupo CO-O ocorre a 1163 cm^{-1} e a diminuição da sua intensidade devido ao ataque microbiano é mais acentuada na amostra TPU+4L, tanto para condições de teste a 37 como a 58°C . A diminuição da intensidade desta vibração é também visível para as amostras TPU+4A, TPU+4C e para o TPU base (este último apenas a 58°C). Relativamente à vibração detetada a 713 cm^{-1} (deformação para fora do plano do CH_2) detetada nas amostras originais, observou-se o seu desaparecimento completo para todos os TPUs modificados e testados às duas temperaturas. Esta vibração indica a degradação da cadeia molecular e consequente diminuição do peso molecular do TPU. No caso do TPU base, observou-se apenas uma diminuição da intensidade desta vibração nas condições de teste de 58°C e 6 meses.

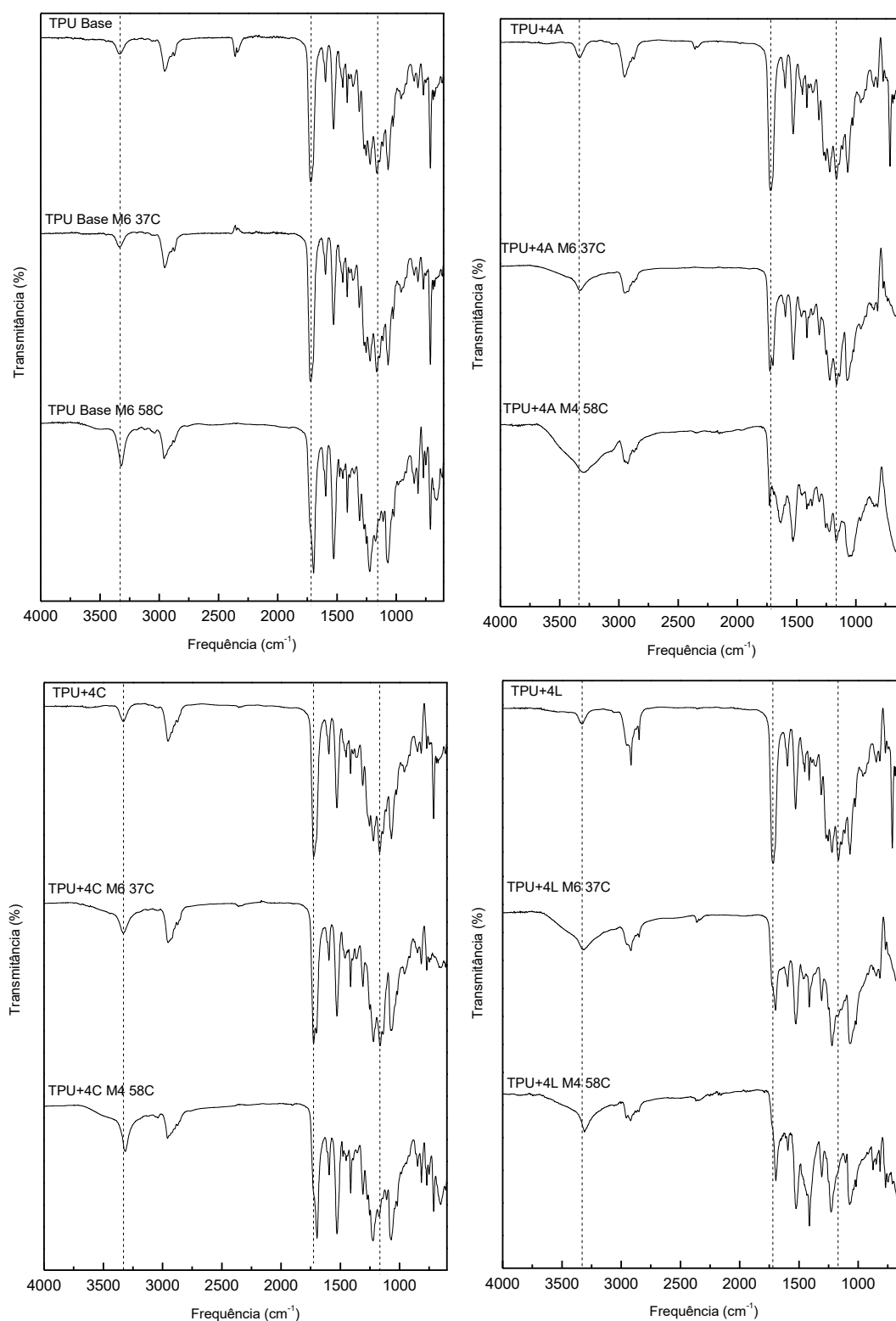


Figura 3.19 Espectros FTIR das amostras de TPU estudadas: antes e após sujeitas à biodegradação em solo durante a 37 e 58 °C amostras de TPU base, 6 meses a 37 °C e 4 meses a 58 °C amostras TPU+4A, TPU+4C e TPU+4L.

3.5.6 Validação dos TPUs modificados na produção de protótipos de solados

A análise dos resultados obtidos nos testes de biodegradação com os TPUs modificados permitiu concluir que a formulação mais promissora corresponde ao TPU aditivado com lenhina. Assim, selecionou-se esta formulação para a produção de solas à escala piloto que foram posteriormente avaliadas quanto às propriedades mecânicas relevantes para a caracterização funcional do uso e performance do calçado. Os resultados obtidos na avaliação da dureza (Shore A), densidade, resistência à abrasão, resistência ao rasgamento, resistência à tração, carga e alongamento na rutura, resistência à flexão e a resistência à fadiga estão resumidos na Tabela 3.4, juntamente com as especificações pretendidas.

A análise dos resultados permitiu verificar que a dureza (Shore A) variou entre 70 a 71, estando na gama especificada na norma ISO 868:2003. Para a resistência à abrasão obteve-se uma perda média de volume na ordem de 228 mm^3 , sendo este valor inferior ao máximo referenciado (250 mm^3). Relativamente à resistência ao rasgamento, o valor médio registado foi de 24.2 N/mm sendo substancialmente superior ao mínimo especificado (8.0 N/mm). Para a resistência à tração e alongamento na rutura registaram-se valores médios de 11.1 MPa e 629% , respetivamente; valores superiores aos valores de referência (mínimo 8.0 MPa e 300% , respetivamente). Quanto à resistência à flexão, no final do teste não foram detetados cortes ou formação de fissuras. No caso da resistência à fadiga, não se observou a propagação do corte efetuado no início do ensaio mesmo após 150 000 ciclos de flexão, mostrando que o TPU modificado com lenhina tem uma resistência excelente.

Avaliando a globalidade dos resultados obtidos concluiu-se que as solas produzidas com a formulação TPU+4L apresentaram propriedades que cumprem completamente as especificações padrão impostas para a aplicação em solas de calçado.

Tabela 3.4 Resultados da caracterização físico-mecânica dos solados protótipo.

Propriedade/Norma	Norma	Especificação	Protótipo
Dureza (Shore A)	ISO 868:2003	60.0-80.0	70.0-71.0
Densidade (Mg/m ³)	ISO 2781:2008	-	1.16
Resistência à abrasão (mm ³)	ISO 20871:2001	Max ⁽¹⁾ . 250	228.0 (+/-23)
Resistência ao rasgamento (N/mm)	ISO 20872:2001	Min ⁽²⁾ . 8.0	24.2 (+/-2.1)
Resistência à tração (MPa)	ISO 22654:2002	Min. 8.0	11.1 (+/-1.4)
Alongamento na rutura (%)	ISO 22654:2002	Min. 300	629.0 (+/-63)
Resistência à flexão (mm)	ISO 17707:2005	Max. 4.0	0.0
Resistência à fadiga (mm/kc)	BS 5131-2.1:1991	Max. 0.10	0.0

⁽¹⁾ Max. - Valor máximo; ⁽²⁾ Valor mínimo.

3.6 Conclusões

O presente capítulo visou o estudo de diferentes estratégias para incrementar a biodegradabilidade de poliuretanos termoplásticos (TPU), visando o desenvolvimento de aplicações no setor do calçado (produção de solados). Para efeito foi selecionado um material TPU base e procedeu-se à identificação de soluções existentes comercialmente e à proposta de novas soluções (aditivos naturais) com base na literatura existente. Adicionalmente o envelhecimento por radiação UV foi avaliado tendo por objetivo a sua utilização como pré-tratamento à biodegradação.

Na fase inicial do estudo fez-se uma seleção de microrganismos com capacidade de biodegradação de TPUs. Esta seleção englobou fungos e bactérias (*Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Bacillus subtilis*), tendo a sua capacidade de biodegradação sido comprovada posteriormente por realização de testes em placa. No teste com as bactérias, a *P. aeruginosa* revelou maior de capacidade de degradação enquanto que nos fungos os melhores resultados foram conseguidos com o *Aspergillus niger*. Adicionalmente foram testados consórcios fungo+bactéria tendo a utilização do consórcio *A. niger*+*P. aeruginosa* conduzido a resultados promissores. Com base nestes resultados, selecionaram-se a *P. aeruginosa* e o *A. niger* e o consórcio formado por ambos para a avaliação preliminar do efeito dos vários aditivos a testar. Estes testes foram complementados por realização de testes em solo.

Foram identificadas como de interesse duas soluções comerciais (um aditivo de base amido e outro correspondente a uma mistura de EVA e fibras naturais). Estes aditivos

foram testados a um teor de 10% (m/m), tendo os resultados obtidos apontado para a baixa performance destas soluções; a diferença entre a perda de massa registada para o TPU base e para as amostras modificadas rondou um acréscimo de apenas 2%. Este resultado contraria a informação fornecida pelos fornecedores dos aditivos, nomeadamente pela ECM Biofilms que indica que estes são adequados, num teor de 1.0%, para poliolefinas e termoplásticos em geral. Não obstante ter-se utilizado um teor superior (10.0%) os resultados ficaram muito aquém do esperado. A combinação com o envelhecimento por UV não melhorou substancialmente os resultados, tendo esta estratégia sido abandonada nos estudos posteriores.

Para a implementação da segunda estratégia testada (aditivação com produtos naturais) selecionou-se o amido, a celulose e a lenhina que foram incorporadas no TPU base num teor de 4.0% (m/m). Tanto nos testes preliminares realizados em placa, como nos testes em solo (37 e 58°C) verificou-se um efeito promotor da biodegradação associado à utilização dos aditivos naturais selecionados. Não obstante, os melhores resultados foram obtidos com a utilização da lenhina, tendo-se observado uma perda de massa de 67.0% nos testes de biodegradação a 58°C para um tempo de teste de 4 meses (tempo para o qual se verificou também o início da desintegração da amostra). A análise por FTIR destas amostras comprovou a degradação efetiva do polímero, nomeadamente pelo surgimento de bandas associadas aos produtos de degradação dos grupos uretano e éster (3500 e 3290 cm^{-1}), assim como associadas à redução do tamanho molecular (713 cm^{-1}).

Com base nos resultados obtidos, selecionou-se a formulação TPU+4L (TPU aditivado com 4% de lenhina) para a produção de protótipos de solados e procedeu-se à avaliação das suas propriedades físico-mecânicas. Os resultados mostraram que os solados produzidos com esta formulação apresentaram propriedades que cumprem completamente as especificações padrão impostas para a aplicação em solas de calçado.

3.7 Referências

Aehle, W., 2004. Introduction, in: *Enzymes in Industry - Production and Application*, Wiley-VCH, Verlag GmbH, Weinheim, Germany, pp. 2-13.

Amaral, J.S., Sepúlveda, M., Cateto, C.A., Fernandes, I.P., Rodrigues, A.E., Belgacem, M.N., Barreiro, M.F., 2012. Fungal degradation of lignin-based rigid polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability* 97, 2069-2076.

Andrady, A.L., 2007. Biodegradability of Polymers, in: *Physical Properties of Polymers Handbook*, Mark, J.E. (Ed), Springer Science, New York, USA, pp. 951-964.

Bastioli, C., 2014. Methods for Evaluating the Biodegradability of Environmentally Degradable Polymers, in: *Handbook of Biodegradable Polymers*, Bastioli, C. (Ed) Smithers Rapra, Shropshire, United Kingdom, pp. 1-16.

Biffinger, J.C., Barlow, D.E., Pirlo, R.K., Babson, D.M., Fitzgerald, L.A., Zingarelli, S., Nadeau, L.J., Crookes-Goodson, W.J., Russell, J.N., 2014. A direct quantitative agar-plate based assay for analysis of *Pseudomonas protegens* Pf-5 degradation of polyurethane films. *International Biodeterioration Biodegradation* 95, 311-319.

Boubakri, A., Guerhazi, N., Elleuch, K., Ayedi, H.F., 2010. Study of UV-aging of thermoplastic polyurethane material. *Materials Science and Engineering A* 527, 1649-1654.

Brzeska, J., Heimowska, A., Sikorska, W. N.L.J., Kowalczyk, M., Rutkowska, M., 2015. Chemical and Enzymatic Hydrolysis of Polyurethane / Polylactide Blends. *International Journal of Polymer Science*, 2015, 1-8.

Calmon, A., Dusserre-Bresson, L., Bellon-Maurel, V., Feuilloley, P., Silvestre, F., 2000. Automated test for measuring polymer biodegradation. *Chemosphere* 41, 645-651.

Chandra, R., Rustgi, R., 1998. Biodegradable Polymers. *Progress in Polymer Science*. 23, 1273-1335.

Charlon, M., Heinrich, B., Matter, Y., Couzigné, E., Donnio, B., Avérous, L., 2014. Synthesis, structure and properties of fully biobased thermoplastic polyurethanes, obtained from a diisocyanate based on modified dimer fatty acids, and different renewable diols. *European Polymer Journal*. 61, 197-205.

Chen, S.-H., Tsao, C.-T., Chou, H.-C., Chang, C.-H., Hsu, C.-T., Chuang, C.-N., Wang, C.-K., Hsieh, K.-H., 2012. Synthesis of poly(lactic acid)-based polyurethanes. *Polymer. International* 62, 1159-1168.

Ciobanu, C., Ungureanu, M., Ignat, L., Ungureanu, D., Popa, V.I., 2004. Properties of lignin-polyurethane films prepared by casting method. *Industrial Crops and Products* 20, 231-241.

Corti, A., Muniyasamy, S., Vitali, M., Imam, S.H., Chiellini, E., 2010. Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation. *Polymer Degradation and Stability* 95, 1106-1114.

Cregut, M., Bedas, M., Durand, M.J., Thouand, G., 2013. New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process. *Biotechnology Advances* 31, 1634-3647.

Culleton, H., McKie, V., de Vries, R.P., 2013. Physiological and molecular aspects of degradation of plant polysaccharides by fungi: what have we learned from *Aspergillus*? *Biotechnology Journal* 8, 884-94.

Darby, R.T., Kaplan, A.M., 1968. Fungal Susceptibility of Polyurethanes. *Applied Microbiology* 16, 900-905.

Datta, J., Kopczyńska, P., 2015. Effect of kenaf fibre modification on morphology and mechanical properties of thermoplastic polyurethane materials. *Industrial Crops and Products* 74, 566-576.

Desroches, M., Escouvois, M., Auvergne, R., Caillol, S., Boutevin, B., 2012. From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products. *Polymer Reviews* 52, 38-79.

El-Shekeil, Y.A., Sapuan, S.M., Algrafi, M.W., 2014. Effect of fiber loading on mechanical and morphological properties of cocoa pod husk fibers reinforced thermoplastic polyurethane composites. *Materials Design* 64, 330-333.

Eubeler, J., 2010. Biodegradation of synthetic polymers in the aquatic environment. PhD Thesis, Bremen University. Bremen, Germany.

Gautam, R., Bassi, A.S., Yanful, E.K., 2007. *Candida rugosa* lipase-catalyzed

polyurethane degradation in aqueous medium. *Biotechnology Letters* 29, 1081-1086.

Gnanasundaram, S., Kannan, S., Ranganathan, M., Das, B.N., Mandal, A.B., 2015. Preparation and Characterization of Footwear Soling Materials Based on Biodegradable Polyurethane. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 54,1585-1595.

Grima, S., Bellon-Maurel, V., Feuilleux, P., Silvestre, F., 2000. Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: A review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations. *Journal of Polymers and the Environment* 8, 183-196.

Guelcher, S.A., Srinivasan, A., Dumas, J.E., Didier, J.E., McBride, S., Hollinger, J.O., 2008. Synthesis, mechanical properties, biocompatibility, and biodegradation of polyurethane networks from lysine polyisocyanates. *Biomaterials* 29, 1762-1775.

Hamad, K., Kaseem, M., Ko, Y.G., Deri, F., 2014. Biodegradable polymer blends and composites: An overview. *Polymer Science Serie A* 56, 812-829.

Hassan, M.K., Mauritz, K.A., Storey, R.F., Wiggins, J.S., 2006. Biodegradable aliphatic thermoplastic polyurethane based on poly(ϵ -caprolactone) and L-Lysine Diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 44, 2990-3000.

Heumann, S., Eberl, A., Fischer-Colbrie, G., Pobeheim, H., Kaufmann, F., Ribitsch, D., Cavaco-Paulo, A., Guebitz, G.M., 2009. A novel aryl acylamidase from *nocardia farcinica* hydrolyses polyamide. *Biotechnology and Bioengineering* 102, 1003-1011.

Hojabri, L., Kong, X., Narine, S.S., 2009. Fatty Acid-Derived diisocyanate and biobased polyurethane produced from vegetable oil: Synthesis, polymerization, and characterization. *Biomacromolecules* 10, 884-891.

Howard, G.T., Hilliard, N.P., 1999. Use of Coomassie blue-polyurethane interaction in screening of polyurethanase proteins and polyurethanolytic bacteria. *International Biodeterioration Biodegradation* 43, 23-30.

Howard, G.T., Norton, W.N., Burks, T., 2012. Growth of *Acinetobacter gernerii* P7 on polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase enzyme. *Biodegradation* 23, 561-573.

IALConsultants, 2016. Global Overview of the Thermoplastic Polyurethane (TPU) Market. (www.ialconsultants.com) (Consultado em setembro 2016).

Ignat, L., Ignat, M., Ciobanu, C., Doroftei, F., Popa, V.I., 2011a. Effects of flax lignin addition on enzymatic oxidation of poly(ethylene adipate) urethanes. *Industrial Crops and Products* 34, 1017-1028.

Ignat, L., Ignat, M., Stoica, E., Ciobanu, C., Popa, V.I., 2011b. Lignin blends with polyurethane-containing lactate segments. Properties and enzymatic degradation effects. *Cellulose Chemistry and Technology*. 45, 233-243.

Islam, N., Othman, N., Ahmad, Z., Ismail, H., 2010. Effect of Pro-degradant Additives Concentration on Aging Properties of Polypropylene Films. *Polymer-Plastic Technology and Engineering* 49, 272-278.

Jaerger, H., Fiebiger, M., Busalt, W., 2015. US 2015/0322243A1.

Jakubowicz, I., Yarahmadi, N., Arthurson, V., 2011. Kinetics of abiotic and biotic degradability of low-density polyethylene containing prodegradant additives and its effect on the growth of microbial communities. *Polymer Degradation and Stability* 96, 919-928.

Jašo, V., Cvetinov, M., Rakić, S., Petrović, Z.S., 2014. Bio-plastics and elastomers from polylactic acid/thermoplastic polyurethane blends. *Journal of Applied Polymer Science* 131, 1-8.

Jašo, V., Glenn, G., Klamczynski, A., Petrović, Z.S., 2015. Biodegradability study of polylactic acid/ thermoplastic polyurethane blends. *Polymer Testing* 47, 1-3.

Kloss, J., de Souza, F.S.M., da Silva, E.R., Dionisio, J.A., Akcelrud, L., Zawadzki, S.F., 2006. Polyurethanes elastomers based on poly(ϵ -caprolactone) diol: biodegradation evaluation. *Macromolecular Symposia*. 245/246, 651-656.

Koutny, M., Sancelme, M., Dabin, C., Pichon, N., Delort, A.M., Lemaire, J., 2006. Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidant additives. *Polymer. Degradation and Stability* 91, 1495-1503.

Krasowska K., Janik H., Gradys S., Rutkowska, R.M., 2012. Degradation of polyurethanes in compost under natural conditions. *Journal of Applied Polymer Science* 125, 4252-4260.

Krzan, A., Hemjinda, S., Miertus, S., Corti, A., Chiellini, E., 2006. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. *Polymer Degradation and Stability* 91, 2819-2833.

Labow, R.S., Duguay, D.G., Santerre, J.P., 1994. The enzymatic hydrolysis of a synthetic biomembrane: a new substrate for cholesterol and carboxyl esterases. *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition*. 6, 169-179.

Labow, R.S., Meek, E., Santerre, J.P., 1999. The biodegradation of poly(urethane)s by the esterolytic activity of serine proteases and oxidative enzyme systems. *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition* 10, 699-713.

Labow, R.S., Tang, Y., Christopher, B., 2002. The effect of oxidation on the enzyme-catalyzed hydrolytic biodegradation of poly (urethane)s. *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition* 13, 651-65.

Laurichesse, S., Huillet, C., Avérous, L., 2014. Original polyols based on organosolv lignin and fatty acids: new bio-based building blocks for segmented polyurethanes synthesis. *Green Chemistry* 16, 3958-3970.

Lligadas, G., Ronda, J.C., Galia, M., Ca, V., Galià, M., Cádiz, V., 2007. Poly(ether urethane) networks from renewable resources as candidate biomaterials: Synthesis and characterization. *Biomacromolecules* 8, 686-692.

Loredo-Treviño, A., Gutiérrez-Sánchez, G., Rodríguez-Herrera, R., Aguilar, C.N., 2012. Microbial Enzymes Involved in Polyurethane Biodegradation: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*. 20, 258-265.

Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., Nava-Saucedo, J.E., 2008. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review. *Chemosphere* 73, 429-442.

Manzur, A., Limon-Gonzalez, M., Favela-Torres, E., 2004. Biodegradation of Physicochemically Treated LDPE by a Consortium of Filamentous Fungi. *Journal of Applied Polymer Science* 92, 265-271.

MarketsandMarkets (www.marketsandmarkets.com) (Consultado em dezembro 2016).

Massardier-Nageotte, V., Pestre, C., Cruard-Pradet, T., Bayard, R., 2006. Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization. *Polymer Degradation and Stability* 91, 620-627.

Mathur, G., Prasad, R., 2012. Degradation of polyurethane by *Aspergillus flavus* (ITCC 6051) isolated from soil. *Applied Biochemistry Biotechnology* 167, 1595-1602.

Mikesková, H., Novotný, C., Svobodová, K., 2012. Interspecific interactions in mixed microbial cultures in a biodegradation perspective. *Applied Microbiology Biotechnology* 95, 861-870.

Mohan, K., Srivastava, T., 2011. Microbial deterioration and degradation of Polymeric materials. *Journal of Biochemical Technology* 2, 210-215.

More, A.S., Lebarbé, T., Maisonneuve, L., Gadenne, B., Alfos, C., Cramail, H., 2013. Novel fatty acid based di-isocyanates towards the synthesis of thermoplastic polyurethanes. *European Polymer Journal* 49, 823-833.

Nakajima-Kambe, T., Shigeno-Akutsu, Y., Nomura, N., Onuma, F., Nakahara, T., 1999. Microbial degradation of polyurethane, polyester polyurethanes and polyether polyurethanes. *Applied Microbiology Biotechnology* 51, 134-140.

Obruca, S., Marova, I., Vojtova, L., 2011. Biodegradation of polyether-polyol-based polyurethane elastomeric films: influence of partial replacement of polyether polyol by biopolymers of renewable origin. *Environmental Technology* 32, 1043-52.

Ojeda, T., Freitas, A., Birck, K., Dalmolin, E., Jacques, R., Bento, F., Camargo, F., 2011. Degradability of linear polyolefins under natural weathering. *Polymer Degradation and Stability* 96, 703-707.

Oprea, S., 2015. Effects of Introducing Crude and Modified Soybean Oil into Polyurethane Structures on the Soil-Burial Biodegradation Process. *Polymer-Plastic Technology and Engineering* 54, 342-349.

Oprea, S., Doroftei, F., 2011. Biodegradation of polyurethane acrylate with acrylated epoxidized soybean oil blend elastomers by *Chaetomium globosum*. *International Biodeterioration Biodegradation*. 65, 533-538.

Oprea, S., Oprea, V., 2002. Mechanical behavior during different weathering tests of the polyurethane elastomers films. *European Polymer Journal*. 38, 1205-1210.

Oprea, S., Potolinca, V.O., Gradinariu, P., Joga, A., Oprea, V., 2016. Synthesis, properties, and fungal degradation of castor-oil-based polyurethane composites with different cellulose contents. *Cellulose* 23, 2515-2526.

Pei, A., Malho, J.M., Ruokolainen, J., Zhou, Q., Berglund, L., 2011. Strong nanocomposite reinforcement effects in polyurethane elastomer with low volume

fraction of cellulose nanocrystals. *Macromolecules* 44, 4422-4427.

Petrović, Z.S., Xu, Y., Milić, J., Glenn, G., Klamczynski, A., 2010. Biodegradation of thermoplastic polyurethanes from vegetable oils. *Journal of Polymers and the Environment*. 18, 94-97.

Plastics Europe (www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2015.aspx) (Consultado em setembro de 2016).

Puyuelo, B., Gea, T., Sanchez, A., 2010. A new control strategy for the composting process based on the oxygen uptake rate. *Chemical Engineering Journal* 165, 161-169.

Rosu, D., Rosu, L., Cascaval, C.N., 2009. IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation. *Polymer Degradation and Stability* 94, 591-596.

Rowe, L., Howard, G.T., 2002. Growth of *Bacillus subtilis* on polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase-lipase enzyme. *International Biodeterioration Biodegradation* 50, 33-40.

Roy, P.K., Surekha, P., Rajagopal, C., Choudhary, V., 2007. Degradation Behavior of linear low-density polyethylene films containing prooxidants under accelerated test conditions, *Journal of Applied Polymer Science* 108, 2726-2733.

Sánchez, C., 2009. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances* 27, 185-194.

Santayanon, R., Wootthikanokkhan, J., 2003. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. *Carbohydrate Polymers* 51, 17-24.

Santerre, J.P., Labow, R.S., Duguay, D.C., Erfle, D., Adams, G., 1994. Biodegradation evaluation of polyesterurethanes with oxidative and hydrolytic enzymes. *Journal of Biomedical Materials Research* 28, 1187-1199.

Santo, M., Weitsman, R., Sivan, A., 2013. The role of the copper-binding enzyme - laccase - in the biodegradation of polyethylene by the actinomycete *Rhodococcus ruber*. *International Biodeterioration Biodegradation* 84, 204-210.

Saralegi, A., Rueda, L., Fernández-D'Arlas, B., Mondragon, I., Eceiza, A., Corcuera, M.A., 2013. Thermoplastic polyurethanes from renewable resources: Effect of soft

segment chemical structure and molecular weight on morphology and final properties. Polym. Int. 62, 106-115. doi:10.1002/pi.4330

Sarkar, S., Basak, P., Adhikari, B., 2011. Biodegradation of Polyethylene Glycol-Based Polyether Urethanes. Polymer-Plastics Technology Engineering 50, 80-88.

Savoldelli, J., Tomback, D., Savoldelli, H., 2016. Breaking down polystyrene through the application of a two-step thermal degradation and bacterial method to produce usable byproducts. Waste Management.

Sekhar, V.C., Nampoothiri, K.M., Mohan, A.J., Nair, N.R., Bhaskar, T., Pandey, A., 2016. Microbial degradation of high impact polystyrene (HIPS), an e-plastic with decabromodiphenyl oxide and antimony trioxide. Journal Hazardous Materials 318, 347-354.

Selke, S., Auras, R., Nguyen, T.A., Castro-Aguirre, E., Cheruvathur, R., Liu, Y., 2015. Evaluation of biodegradation-promoting additives for plastics. Environmental Science and Technology. 49, 3769-77.

Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S., 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. Biotechnology Advances 26, 246-265.

Shah, Z., Hasan, F., Krumholz, L., Aktas, D.F., Shah, A.A., 2013. Degradation of polyester polyurethane by newly isolated *Pseudomonas aeruginosa* strain MZA-85 and analysis of degradation products by GC-MS. International Biodeterioration Biodegradation 77, 114-122.

Sinclair, R., 2004. Additive Technology for Polyolefin Biodegradation Robert Sinclair ECM BioFilms, Inc., Tappi.

Singh, B., Sharma, N., 2008. Mechanistic implications of plastic degradation. Polymer Degradation and Stability 93, 561-584.

Sonnenschein, M.F., Guillaudeu, S.J., Landes, B.G., Wendt, B.L., 2010. Comparison of adipate and succinate polyesters in thermoplastic polyurethanes. Polymer 51, 3685-3692.

Spychaj, T., Wilpiszewska, K., Spychaj, S., 2001. Starch-Urethane Polymers: Physicochemical Aspects , Properties , Application, in: Handbook of Engineering Biopolymers, Homopolymers, Blends and Composites, Fakirov S., Bhattacharyya, D.

(Eds), Carl Hanser Verlag GmbH, Germany, pp. 155-197.

Standard BS 5131-2.1:1991. Methods of test fot footwear and footwear materials. Solings - Ross flexing method for cut growth resistance of soling materials. The British Standads Institution.

Standard ISO 20871:2001. Footwear -- Test methods for outsoles -- Abrasion resistance. International Organization for Standardization.

Standard ISO 14855-1:2005. Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions -- Method by analysis of evolved carbon dioxide -- Part 1: General method. International Organization for Standardization.

Standard ISO 17707:2005. Footwear -- Test methods for outsoles -- Flex resistance. International Organization for Standardization.

Standard ISO 20200:2004. Plastics - Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test. International Organization for Standardization.

Standard ISO 20872:2001. Footwear -- Test methods for outsoles -- Tear strength. International Organization for Standardization.

Standard ISO 22654:2002. Footwear -- Test methods for outsoles -- Tensile strength and elongation. International Organization for Standardization.

Standard ISO 2781:2008. Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of density. International Organization for Standardization.

Standard ISO 868:2003. Plastics and ebonite -- Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness). International Organization for Standardization.

Tang, Y.W., Labow, R.S., Revenko, I., Santerre, J.P., 2002. Influence of surface morphology and chemistry on the enzyme catalyzed biodegradation of polycarbonate-urethanes. *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition* 13, 463-483.

Tribedi, P., Sil, A.K., 2013. Low-density polyethylene degradation by *Pseudomonas sp.* AKS2 biofilm. *Environmental Science and Pollution Research*. 20, 4146-4153.

Tserki, V., Matzinos, P., Pavlidou, E., Vachliotis, D., Panayiotou, C., 2006.

Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate). *Polymer Degradation and Stability* 91, 367-376.

Tsuji, H., Horikawa, G., Itsuno, S., 2007. Melt-Processed Biodegradable Polyester Blends of Poly(L-lactic acid) and Poly(ϵ -caprolactone): Effects of Processing Conditions on Biodegradation. *Journal of Applied Polymer Science* 104, 831-841.

Wang, W., Guo, Y., Otaigbe, J.U., 2010. Synthesis, characterization and degradation of biodegradable thermoplastic elastomers from poly(ester urethane)s and renewable soy protein isolate biopolymer. *Polymer*. 51, 5448-5455.

Watanabe, A., Takebayashi, Y., Ohtsubo, T., Furukawa, M., 2009. Dependence of biodegradation and release behavior on physical properties of poly(caprolactone)-based polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science* 114, 246-253.

Way, C., Wu, D.Y., Dean, K., Palombo, E., 2010. Design considerations for high-temperature respirometric biodegradation of polymers in compost. *Polymer Testing* 29, 147-157.

Wu, Q., Henriksson, M., Liu, X., Berglund, L., 2007. A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. *Biomacromolecules* 8, 3687-3692.

Yamamoto, N., Nakayama, A., Oshima, M., Kawasaki, N., Aiba, S., 2007. Enzymatic hydrolysis of lysine diisocyanate based polyurethanes and segmented polyurethane ureas by various proteases. *Reactive and Functional Polymers* 67, 1338-1345.

Yemul, O.S., Petrović, Z.S., 2014. Thermoplastic polyurethane elastomers from modified oleic acid. *Polymer International* 63, 1771-1776.

Zafar, U., Houlden, A., Robson, G.D., 2013. Fungal communities associated with the biodegradation of polyester polyurethane buried under compost at different temperatures. *Applied Environmental Microbiology* 79, 7313-7324.

Zee, M. van der, Innocenti, F.D., 2005. Biodegradation Behaviour of Polymers in the Soil, in: *Handbook of Biodegradable Polymers*, Bastiolo, C. (Ed) Smithers Rapra, Shropshire, United Kingdom, pp. 57-102.

Zheng, Y., Yanful, E.K., Bassi, A.S., 2005. A review of plastic waste biodegradation. *Critical Review Biotechnology*. 25, 243-250.

Zia, F., Zia, K.M., Zuber, M., Kamal, S., Aslam, N., 2015. Starch based polyurethanes: A critical review updating recent literature. *Carbohydrate Polymers* 134, 784-798.

4 Poliuretanos microcelulares com propriedades de resistência à chama

Neste capítulo abordam-se diferentes estratégias para conferir propriedades de resistência à chama a formulações de poliuretanos microcelulares utilizados em solados para calçado técnico, mais especificamente poliuretanos microcelulares de baixa densidade. Todos os materiais produzidos foram testados seguindo a metodologia descrita no ponto 7.3 da norma EN 15090:2012 (calçado para bombeiro), teste acompanhado também por inspeção visual. Na primeira etapa testou-se a aplicação de revestimentos com propriedades de resistência à chama sobre amostras laboratoriais (placas de material). Os resultados permitiram selecionar o revestimento C3 como o mais adequado para esta aplicação. Na segunda etapa estudou-se o efeito da incorporação de três aditivos não reativos de base fósforo (dois compostos orgânicos líquidos (designados por R e K) e um composto inorgânico sólido (designado por F)). Os melhores resultados foram obtidos com o aditivo F, introduzido num teor de 5% (m/m) de fósforo. Numa terceira etapa testou-se o efeito da introdução de um aditivo reativo. O teor máximo de fósforo introduzido foi de 1% (m/m) tendo-se obtido resultados inferiores em termos de resistência à chama com um impacto elevado ao nível das propriedades mecânicas. Como soluções finais ao nível dos protótipos piloto utilizou-se a aplicação do revestimento C3 e a do aditivo F, com os melhores resultados obtidos com o aditivo inorgânico sólido.

4.1 Enquadramento do problema e solução proposta

Os polímeros utilizados na produção de calçado técnico, e particularmente no calçado para bombeiro, são muitas vezes sujeitos a situações de fogo. Por este motivo, os materiais utilizados na sua produção devem apresentar propriedades de resistência à chama, entre outros requisitos. Neste contexto, e tendo em consideração que os poliuretanos microcelulares são um dos materiais mais utilizados na produção de calçado técnico, o incremento das suas propriedades de resistência à chama representa um desenvolvimento de grande interesse para o setor do calçado.

Face ao estado da arte e soluções existentes no mercado, no presente trabalho foram testadas as seguintes estratégias baseadas em aditivos de base fósforo: (i) cargas não reativas e reativas incorporadas durante o processo de síntese do poliuretano microcelular e (ii) utilização de revestimentos como acabamento final.

4.2 Revisão bibliográfica

Nesta secção apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre a síntese dos poliuretanos microcelulares, o mecanismo de combustão dos materiais poliméricos e os principais aditivos retardantes de chama.

4.2.1 Poliuretanos microcelulares

Os poliuretanos microcelulares utilizados para produção de solas enquadram-se na classe dos elastómeros. Estes distinguem-se dos restantes elastómeros pelo facto de serem constituídos por uma estrutura celular, que maioritariamente contém células fechadas (são elastómeros microcelulares). Apresentam uma massa volúmica média de 0.4-0.8 g/cm³ (Hepburn, 1992). A sua produção a nível industrial é feita através do processo de moldação por injeção com reação (RIM), onde duas correntes, uma constituída pela mistura do polioliol incorporando os vários aditivos (componente A), e outra contendo o isocianato (componente B), são injetados a alta velocidade numa câmara de mistura situada à entrada do molde. A reação de formação e a cura é feita no molde demorando tipicamente 2-3 minutos (Park e Youn 1995).

O sistema químico é constituído por um polioliol de base éster ou éter, um isocianato de base MDI, incluído habitualmente na forma de pré-polímero, um catalisador baseado em aminas terciárias, surfactantes, agentes de expansão (habitualmente água) e um extensor de cadeia normalmente baseado em glicóis. Os poliuretanos microcelulares de

base poliéster foram os primeiros a ser desenvolvidos e são utilizados para a produção de solados direcionados para aplicações mais exigentes dado as suas propriedades mecânicas superiores. No caso dos de base poliéter, estes apresentam propriedades mecânicas inferiores às dos poliésteres, tendo no entanto uma resistência à hidrólise e ao ataque microbiano superiores, sendo utilizados para a produção de calçado em que estas características são requisitos essenciais (Hepburn, 1992).

No que respeita às propriedades dos poliuretanos microcelulares, estas dependem principalmente das características microestruturais, tais como o teor, tamanho e distribuição dos segmentos rígidos, tendo uma influência direta sobre as propriedades térmicas (temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão cristalina) e as propriedades mecânicas. Adicionalmente, a estrutura microcelular permite uma redução do peso e do consumo de matérias-primas, aumentando a resistência ao impacto e incrementando o isolamento térmico e acústico (Hepburn, 1992; Park e Youn, 1995).

De entre as publicações disponíveis, a maior parte foca o estudo do efeito do sistema químico de base (tipo de polioli e extensor de cadeia) e do tipo de aditivos (catalisadores e surfactantes) nas propriedades finais do material (Andrew et al., 1999; Bolcu et al., 2008; Korodi e Marcu, 1983; Korodi et al., 1984; Pacheco et al., 2009). Algumas publicações mais recentes focam o desenvolvimento de poliuretanos microcelulares mais leves, devido ao interesse industrial, em particular da indústria automóvel, para reduzir o peso dos componentes utilizados na construção dos veículos e, consequentemente, alcançar uma redução do consumo energético e das matérias-primas (Sun et al., 2015). Este tópico dos materiais ultra-leves é também de interesse para o setor do calçado (Younes, et al., 2012).

No estudo de Korodi e Marcu (Korodi e Marcu, 1983), foi avaliado o efeito da composição química na resistência à tração e alongamento na rutura para materiais produzidos a partir de um sistema químico constituído por um pré-polímero de base MDI, o polioli (poli(adipato de etileno-butileno)), catalisador (DABCO), extensor de cadeia (1,4-butanodiol) e a água como agente de expansão. A introdução de diferentes teores do pré-polímero, 1,4-butanodiol e de água, originou materiais com diferentes estruturas químicas. Este estudo avaliou ainda o efeito da composição do sistema e da densidade (amostras preparadas em crescimento livre e em condições de densidade controlada) nas propriedades finais do material (resistência à tração e alongamento na rutura). Foi concluído que a resistência à tração está diretamente relacionada com a densidade,

enquanto o alongamento na rutura depende principalmente do grau de mistura entre os segmentos flexíveis e os rígidos.

Num outro estudo, Korodi e colaboradores (Korodi et al., 1984), avaliaram o efeito da introdução de dois extensores de cadeia distintos (etileno glicol e trietanolamina) e de um polioliol de elevada funcionalidade, nas propriedades mecânicas, nomeadamente resistência à tração, alongamento na rutura e resistência ao rasgamento. As conclusões deste estudo mostraram que quando se introduz o polioliol de elevada funcionalidade combinado com os extensores de cadeia se verifica uma diminuição do alongamento na rutura. Quanto à resistência à tração, esta depende em grande parte da densidade, aumentando com o aumento do teor de segmentos rígidos. No caso da introdução da trietanolamina verificou-se uma diminuição da resistência à tração dado a intensificação da rede tridimensional que originou uma distribuição mais desordenada dos segmentos rígidos, dispersos na matriz flexível. Tal influencia também a resistência ao rasgamento. A introdução do etileno glicol como extensor de cadeia contribui para o surgimento de estruturas de segmentos duros mais ordenadas, incrementando a resistência ao rasgamento. Os autores concluíram ainda que a resistência ao rasgamento aumenta também com a diminuição da densidade, indicando que a estrutura celular tem uma influência significativa na resistência à propagação de fissuras.

No estudo publicado por Bolcu e colaboradores (Bolcu et al., 2008), é feito o desenvolvimento de uma formulação para produção de poliuretanos microcelulares, primeiro testado à escala laboratorial e seguidamente à escala industrial. O sistema químico utilizou um poliadipato de monoetileno glicol e dietileno glicol (PADE) como polioliol, monoetileno glicol (MEG) como extensor, trietilenodiamina como catalisador e água como agente de expansão. O isocianato, de base MDI, foi introduzido na forma de pré-polímero e produzido numa etapa anterior através da reação do PADE com um excesso de MDI. As propriedades das solas produzidas (densidade, dureza Shore, resistência à tração, módulo e rutura no alongamento, e resistência à abrasão) foram comparadas com as produzidas com outro sistema químico (poliadiol de (1,4-butanodiol e monoetileno glicol (PABE), 1,4-butanodiol, trietilenodiamina (catalisador) e a água (agente de expansão))), considerado mais caro. Os produtos obtidos mostraram ter propriedades comparáveis, indicando que o sistema com PABE pode ser substituído pelo sistema com PADE.

O trabalho desenvolvido por Pacheco e colaboradores (Pacheco et al., 2009) focou o estudo do efeito da concentração dos segmentos rígidos nas propriedades químicas,

físicas e mecânicas, e na morfologia dos poliuretanos microcelulares. Para o efeito, sintetizaram amostras com três teores diferentes de segmentos rígidos (32, 35 e 42%, m/m). Os resultados da análise térmica indicaram a presença de duas fases, uma correspondente aos segmentos rígidos e a outra aos flexíveis, tendo sido também observado um aumento da temperatura de transição vítrea com o incremento do teor de segmentos rígidos. Adicionalmente, verificou-se também que o aumento da densidade de reticulação resultou no incremento da rigidez do material. Registaram ainda um aumento do número de células fechadas e uma maior homogeneidade celular para o teor de segmentos rígidos superior.

No que respeita aos diferentes aditivos utilizados na produção de poliuretanos microcelulares, Andrew e colaboradores (Andrew et al., 1999), avaliaram o efeito de vários catalisadores e surfactantes comerciais nas propriedades finais de materiais baseados num poliéster e em MDI. Estes aditivos têm um papel importante na produção de solas, dado que regulam propriedades tais como a fluidez (importante para o preenchimento do molde) e a desmoldagem. Adicionalmente, têm também um papel importante no controlo da estrutura celular, na reatividade e nas propriedades físicas. A introdução dos catalisadores tem como objetivo aumentar o tempo de creme mediante redução da velocidade inicial de formação da espuma, e diminuir o tempo de desmoldagem, através da aceleração da cura. Os autores concluíram que os catalisadores estudados (DABCO 1027 e DABCO 1028) têm um desempenho ótimo quando utilizados como co-catalisadores, nomeadamente nos sistemas DABCO 1028/DABCO EG e DABCO 1028/DABCO S-25. No caso dos surfactantes, estes contribuem para a formação de uma estrutura celular uniforme e para a estabilidade dimensional (redução da retração). Entre os surfactantes estudados (DC-3042 e DC-3043), verificou-se que o DC-3042 melhorou a qualidade da estrutura celular e da superfície, enquanto o DC-3043 melhorou a estabilidade dimensional.

De uma forma geral, os sistemas químicos utilizados na produção de poliuretanos microcelulares são sistemas complexos, envolvendo uma vasta gama de poliois, catalisadores e surfactantes. A nível industrial, as formulações utilizadas pela maioria das empresas fabricantes deste tipo de produtos são adquiridas a fornecedores, que vendem os sistemas químicos completos com pouca informação detalhada sobre os respetivos componentes. Por este motivo, a intervenção ao nível da formulação nas empresas é praticamente inexistente, limitando-se, muitas vezes, a pequenos ajustes.

4.2.2 Mecanismo de combustão de materiais poliméricos

De uma forma geral, os polímeros são materiais altamente combustíveis (a sua estrutura química é maioritariamente constituída por hidrogénio e carbono). A reação de combustão ocorre na presença de dois componentes principais: o combustível e o comburente. O comburente é geralmente o oxigénio presente no ar e o combustível é o material polimérico. O processo de combustão inicia-se com o aumento da temperatura do material devido à presença de uma fonte de calor ou de uma fonte de ignição (faísca ou chama). A ação desta origina a cisão das cadeias moleculares, libertando a fração volátil dos fragmentos de polímero que difundem para a fase gasosa e geram uma mistura combustível. Para além desta mistura são também gerados calor e produtos gasosos, que podem ser gases tóxicos, fumos ou vapores. Parte do calor gerado é irradiado para o polímero, provocando degradação adicional. Assim, e de acordo com a representação esquemática da Figura 4.1, a combustão é um processo cíclico onde o seu tempo de vida depende da quantidade de calor libertada durante o consumo da mistura gasosa. Quando esta atinge um determinado nível, são induzidas novas reações de decomposição na fase sólida, produzindo mais combustível que alimenta o processo (Irvine et al., 2000; Papaspyrides e Kiliaris, 2014; Silva, 2010).

O processo de combustão de um polímero apresenta uma complexidade elevada dado que envolve várias reações e fenómenos de transporte nas fases sólida, gasosa e nas respetivas interfaces. A quantidade de energia necessária para iniciar a combustão de um polímero varia em função das suas características físicas, sendo a energia armazenada por este (quando exposto a uma fonte de calor) dependente da sua capacidade calorífica, entalpia de fusão e grau de cristalinidade. Por exemplo, o aquecimento de um material termoendurecível provoca a sua decomposição, enquanto no caso do aquecimento de um termoplástico semicristalino, este amacia, derrete e goteja.

A decomposição térmica de um polímero (i. é. a dissociação de ligações covalentes por ação do calor) é um fenómeno endotérmico. A energia fornecida deverá ser superior à energia das ligações para que estas se degradem. A degradação térmica das cadeias poliméricas pode ocorrer através de um, ou da associação de vários dos seguintes mecanismos (Laoutid et al., 2009; Papaspyrides e Kiliaris, 2014):

- Cisões nas extremidades da cadeia molecular, com regeneração das unidades monoméricas;
- Cisões aleatórias ao longo da cadeia molecular;
- Remoção de grupos laterais e grupos químicos não pertencentes à cadeia molecular;

- Reticulação por reação com radicais livres formados.

A degradação térmica pode ocorrer sob atmosfera não oxidativa ou oxidativa. No primeiro caso, a cisão da cadeia ocorre devido ao efeito da temperatura, originando diferentes graus de despolimerização do material. Os fatores que regulam a cisão inicial das cadeias incluem, a presença de átomos de oxigênio na cadeia molecular, a existência de ligações químicas mais labéis e a presença de resíduos de catalisador. Por outro lado, em condições oxidativas, o polímero reage com o oxigênio atmosférico, gerando compostos de baixo peso molecular (ácidos carboxílicos, álcoois, entre outros) e/ou radicais livres de elevada reatividade ($H\cdot$ e $OH\cdot$), que resultam na propagação rápida da chama.

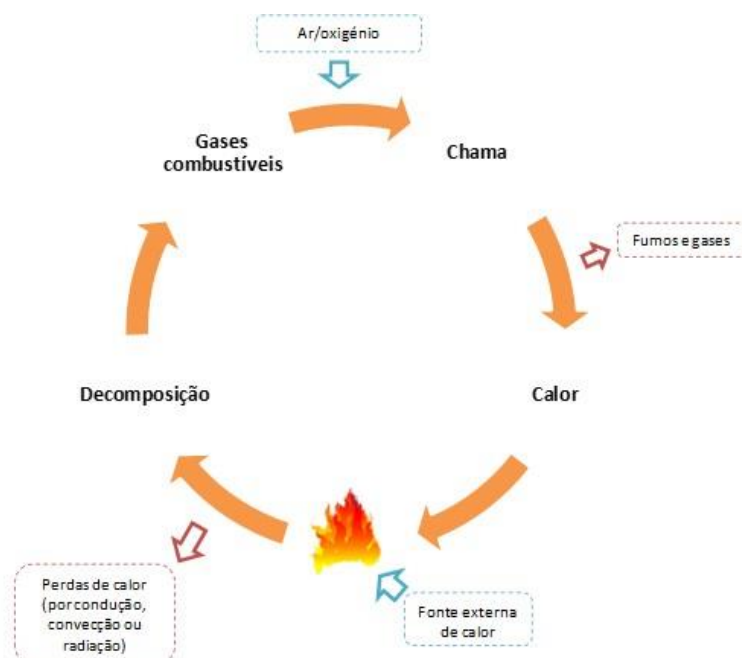


Figura 4.1 Ciclo do processo de combustão (adaptado de Silva, 2010).

Relativamente à inflamabilidade, os polímeros que degradam através da cisão aleatória de cadeias e da despolimerização são geralmente mais inflamáveis. Quanto aos que sofrem reticulação ou clivagem de grupos de átomos laterais, estes geram espécies que atuam como precursoras da formação de uma camada carbonácea superficial, diminuindo a inflamabilidade. A tendência de um polímero para carbonizar durante o aquecimento depende principalmente da sua estrutura. Assim, polímeros com estruturas mais rígidas e presença de anéis aromáticos na cadeia molecular apresentam uma maior propensão para a carbonização. Esta também pode ser alcançada através do uso de

aditivos retardantes da chama (FR) específicos para este efeito. Relativamente à toxicidade do fumo e dos gases produzidos durante a combustão dos materiais poliméricos, a maior parte são produtos orgânicos tóxicos (formaldeído, fenol e estireno, entre outros), irritantes inorgânicos (por exemplo haletos de hidrogénio, óxidos de azoto e fosfatos) e gases asfixiantes (CO, HCN e CO₂) (Papaspírides e Kiliaris, 2014).

4.2.3 Estratégias para incrementar a resistência à chama em polímeros

A introdução de propriedades de resistência à chama nos polímeros passa por atuar ao nível da interrupção do processo de combustão. Esta intervenção é efetuada de forma a excluir um dos três componentes do processo de combustão (combustível, comburente e calor), através das seguintes vias (Papaspírides e Kiliaris, 2014; Laoutid et al., 2009):

- Utilização de revestimentos ou produtos intumescentes que limitam o acesso do oxigénio à chama. No caso dos sistemas intumescentes, em contato com a chama, atuam através da formação de uma camada carbonácea. Em ambos os casos há a presença de uma barreira física entre o fogo e o polímero, diminuindo a transferência de calor entre as fases sólida e gasosa;
- Introdução de aditivos não reativos (inertes). Estes produtos são introduzidos na formulação do polímero e contêm na sua composição inibidores de chama tais como o cloro, bromo ou fósforo. Os inibidores são libertados quando se atingem temperaturas próximas da de ignição, sob a forma de radicais livres com capacidade para reagir com os fragmentos voláteis do polímero, formando produtos inertes;
- Introdução de aditivos reativos. Tal como o nome indica, este tipo de aditivo é introduzido por reação química na cadeia molecular do polímero, conferindo-lhe capacidade de autoextinção.

No que respeita aos mecanismos de ação dos aditivos retardantes da chama, estes podem ser físicos ou químicos e interferir com as várias etapas do ciclo da combustão, de acordo com a representação esquemática da Figura 4.2. Os mecanismos físicos compreendem: (i) decomposição endotérmica do aditivo e arrefecimento do polímero até uma temperatura inferior à requerida para manter a combustão; (ii) geração de gases inertes e consequente diluição do oxigénio fornecido à superfície do polímero (resulta na diminuição da chama devido à falta de comburente); e (iii) formação de um revestimento impermeável que impede a transferência de calor, dificulta a difusão de oxigénio e a saída dos gases inflamáveis gerados. Os mecanismos químicos compreendem (i) inibição das reações de oxidação que ocorrem na fase gasosa, através da reação entre

os radicais livres gerados pela decomposição do aditivo e os resultantes da decomposição do polímero; e (ii) formação de uma camada carbonácea à superfície do polímero através da ocorrência de reações químicas na fase sólida. Esta camada atua como um isolamento físico entre a fase gasosa e a condensada, reduzindo a combustão (Laoutid et al., 2009). Estes mecanismos ocorrem geralmente de forma combinada. A seleção do aditivo é feita com base em critérios sustentados em vários fatores tais como variáveis relacionadas com a formulação, processo produtivo, propriedades do produto final, custos, fatores ambientais e restrições ou imposições legais.

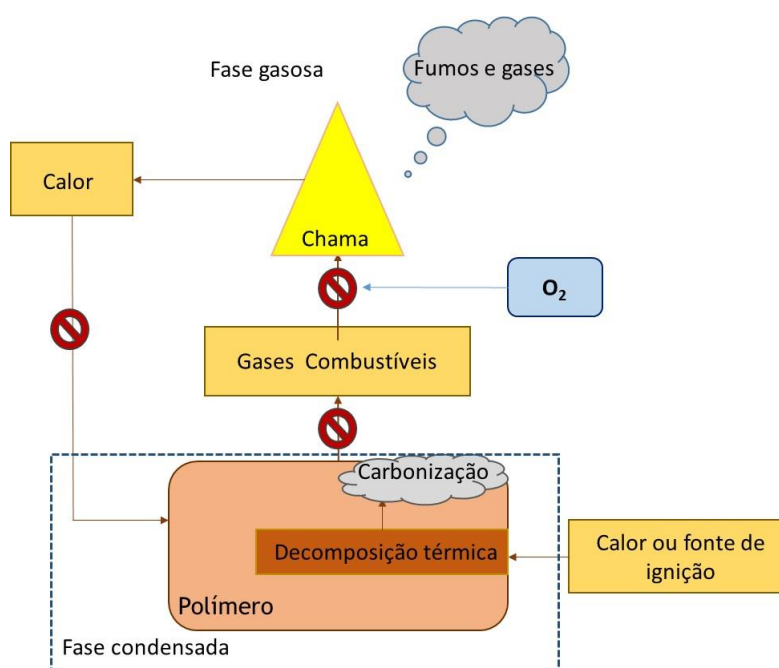


Figura 4.2 Ciclo da combustão de um polímero evidenciando o efeito dos aditivos FR (símbolos a vermelho) (Adaptado de Rakotomalala et al., 2010).

A aplicação de revestimentos retardantes de chama é a estratégia mais utilizada a nível industrial para conferir propriedades de resistência à chama aos produtos têxteis, enquanto os revestimentos intumescentes são utilizados principalmente para incrementar a resistência à chama de produtos de construção civil e estruturas industriais (Jimenez et al., 2006; Liang et al., 2013).

A utilização dos aditivos reativos apresenta vantagens, comparativamente ao uso dos aditivos inertes, dado que a sua incorporação é feita por reação química evitando-se assim a ocorrência de segregação com consequente migração para a superfície e lixiviação. Adicionalmente, a sua distribuição mais regular ao longo da cadeia molecular

torna a sua ação mais eficaz, sendo necessárias concentrações inferiores para se alcançar um desempenho retardante de chama equivalente ao dos aditivos FR inertes. Não obstante estas vantagens, a utilização dos aditivos inertes é ainda superior dado terem uma gama de aplicação mais alargada, um custo inferior, e uma aplicação mais facilitada uma vez que podem ser incorporados diretamente na generalidade dos processos de produção estabelecidos a nível industrial (Papaspnyrides e Kiliaris, 2014).

4.2.4 Aditivos retardantes de chama

Os aditivos FR são classificados genericamente em duas categorias principais, nomeadamente compostos halogenados e compostos não halogenados. Os compostos não halogenados são ainda subdivididos nas seguintes classes: compostos de base fósforo, compostos de base azoto, sistemas intumescentes, compostos baseados em minerais (hidróxidos metálicos e hidróxidos de carbonato) e compostos de base silício. Recentemente têm surgido diferentes opções na forma de nanopartículas (Papaspnyrides e Kiliaris, 2014).

Os aditivos FR halogenados são baseados em bromo e cloro, átomos com uma energia de ligação ao carbono baixa, podendo ser facilmente libertados durante o processo de combustão, atuando como inibidores de chama através do mecanismo de formação de radicais livres. Estes aditivos foram amplamente utilizados para conferir resistência à chama a uma larga variedade de polímeros. No entanto, devido à sua toxicidade e persistência no ambiente, a sua utilização foi limitada a nível europeu pela Diretiva RoHS (*Restriction of Certain Hazardous Substances*, diretiva 2011/65/EC). Estas limitações foram inicialmente direcionadas para a utilização destes compostos em equipamentos elétricos e eletrónicos, tendo sido posteriormente alargada a outras indústrias, incluindo a do calçado (Kowalska et al., 2015). Estas restrições provocaram um aumento significativo na utilização dos aditivos não halogenados, tendo os compostos de base fósforo sido uma das classes com maior crescimento no mercado.

Os aditivos FR de base fósforo dividem-se em orgânicos (fosfatos, fosfonatos e fosfinatos) e inorgânicos (fósforo vermelho e polifosfato de amónio) (van der Veen e de Boer, 2012). O mecanismo de ação destes aditivos depende do tipo, da estrutura química do polímero onde são introduzidos e das condições de exposição à chama. Estes compostos podem atuar através de mecanismos que decorrem na fase condensada ou na fase gasosa, ou simultaneamente em ambas as fases de forma sinérgica (Levchik e Weil, 2006) .

No que respeita à atuação na fase condensada, estes têm um efeito mais eficaz quando

são incorporados em polímeros que contenham oxigênio na estrutura molecular (poliésteres, poliamidas, poliuretanos, etc.). Neste caso, a decomposição térmica do aditivo conduz à produção de ácido fosfórico, que condensa originando pirofosfato e libertando água, a qual, por sua vez, dilui a fase gasosa. Adicionalmente, os ácidos fosfóricos participam na desidratação dos grupos álcool terminais originando a formação de catiões e ligações C=C que, quando sujeitas a temperaturas elevadas, participam em reações de reticulação e na formação da camada carbonácea à superfície do polímero. A efetividade dos aditivos FR de fósforo em polímeros que não tenham capacidade para carbonizar (p. ex. poliolefinas e poliestireno) requer a introdução de coadjuvantes da carbonização (por exemplo pentaeritritol) (Joseph e Tretsiakova-McNally, 2012, Laoutid et al., 2009; Schartel, 2010).

Relativamente ao mecanismo de ação na fase gasosa, a degradação térmica do aditivo de base fósforo origina a volatilização dos seguintes radicais ativos PO_2^\bullet , PO^\bullet e HPO^\bullet , que atuam como captadores dos radicais H^\bullet e OH^\bullet libertados na combustão do polímero, resultando na produção de moléculas inertes e na inibição da chama. A Figura 4.3 mostra algumas das reações dos radicais de fósforo que ocorrem na fase gasosa (Papasparydes e Kiliaris, 2014; Schartel, 2010).

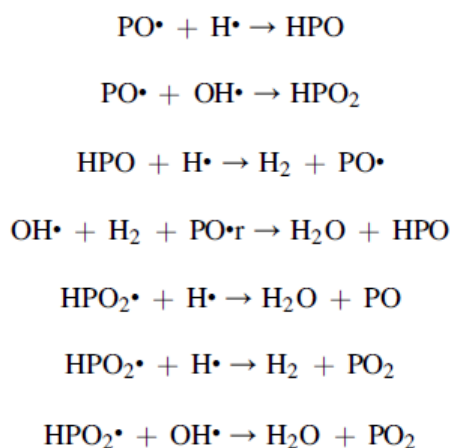


Figura 4.3 Exemplos de reações dos radicais de fósforo libertados pelos aditivos FR que ocorrem na fase gasosa (Adaptada de Papasparydes e Kiliaris, 2014).

Os aditivos FR de base fósforo orgânicos mais utilizados são os fosfatos, fosfonatos e fosfinatos, podendo corresponder a cargas inertes ou serem aditivos reativos. Compostos tais como o trifenil fosfato e o cresil difenil fosfato são utilizados correntemente para incrementar as propriedades de resistência à chama de polímeros termoplásticos, enquanto o trietil fosfato é mais utilizado em poliésteres e materiais celulósicos. No caso dos difosfatos aromáticos, estes são aplicados, por exemplo, em misturas de

acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) com policarbonato (Papaspnyrides e Kiliaris, 2014; Rakotomalala et al., 2010). No caso da aplicação dos aditivos reativos, alguns exemplos incluem a introdução do dialquil vinil fosfato por copolimerização no metil metacrilato, e a incorporação de dióis fosfonato em poliuretanos elastoméricos. Quanto ao teor de aditivo necessário para incrementar a resistência à chama, este pode variar, para as cargas inertes entre 6 e 20% (m/m), e para as cargas reativas entre 5 a 10%, sendo estes valores dependentes do teor de fósforo do aditivo. Apesar de, neste último caso, o teor de aditivo ser inferior, esta abordagem não é muito comum a nível industrial (Weil e Levchik, 2004). Tal relaciona-se principalmente com o facto de a introdução do aditivo na estrutura molecular do polímero, exigir conhecimentos ao nível da química de síntese e provocar modificações ao nível da morfologia molecular e das propriedades físicas, tais como alterações de densidade e temperatura de transição vítrea, entre outras, para além incrementar os custos de produção (El Khatib et al., 2003; Laoutid et al., 2009; Liang et al., 2013).

Quanto aos aditivos FR inorgânicos, os mais utilizados são o polifosfato de amónio e o fósforo vermelho. O polifosfato de amónio pode ser aplicado diretamente ou em misturas com outros aditivos (sistemas intumescentes). É um sal inorgânico produzido a partir do amoníaco e do ácido fosfórico, sendo constituído por cadeias lineares curtas (denominado de forma cristalina I) ou cadeias longas e ramificadas, (denominado de forma cristalina II). A forma cristalina I é mais suscetível à hidrólise e tem menor estabilidade térmica (inicia a decomposição a 150°C), comparativamente com a forma cristalina II que inicia a decomposição a 300°C. A introdução do polifosfato de amónio em polímeros que contenham átomos de oxigénio e/ou azoto na estrutura molecular, conduz à carbonização do polímero. A degradação térmica do polifosfato de amónio liberta amoníaco e ácido polifosfórico, o qual reage com o polímero catalisando a sua desidratação e originando a formação da camada carbonácea (Jimenez et al., 2006; Joseph e Tretsiakova-McNally, 2012; Laoutid et al., 2009). No caso do fósforo vermelho, este aditivo é conhecido pela sua eficácia no que respeita ao efeito retardante de chama, sendo principalmente utilizado em poliamidas, policarbonatos, poliuretanos e poliésteres (Rakotomalala et al., 2010). Este aditivo é não tóxico e é termicamente estável até 450°C, sendo a sua aplicação em materiais poliméricos limitada dado a sua cor e a produção de um gás de elevada toxicidade (fosfina (PH_3)) quando o fósforo reage com a humidade. Atualmente, a produção da fosfina é evitada através da estabilização do fósforo vermelho pela via da encapsulação. Quando este aditivo é sujeito à degradação térmica, liberta ácido fosfórico e anidrido fosfórico que posteriormente se convertem em ácido polifosfórico por ação do calor. Este composto, por sua vez, catalisa

a desidratação do polímero e a formação do resíduo carbonáceo à superfície deste. No que respeita ao teor de fósforo recomendado quando se utilizam aditivos inorgânicos de fósforo, este varia entre 2 a 10% (m/m) (Laoutid et al., 2009; Rakotomalala et al., 2010).

Relativamente aos aditivos FR baseados em azoto, o composto mais utilizado é a melamina e os seus derivados. Estes aditivos, quando utilizados de forma isolada (i.e., sem a adição de outros aditivos) são eficazes no incremento das propriedades retardantes de chama de poliamidas, poliolefinas e poliuretanos, mas não são adequados para outras famílias de polímeros (Papasparyides e Kiliaris, 2014). Adicionalmente, a melamina é também utilizada nos sistemas intumescentes tendo o papel de agente de expansão. A melamina é um composto cristalino constituído maioritariamente por azoto (cerca de 67% (m/m)) tendo uma temperatura de fusão de 345°C, sublimando a 350°C. A sua decomposição a temperaturas elevadas origina a libertação de amoníaco que dilui o oxigénio e outros gases combustíveis e resulta na formação de compostos termicamente estáveis conhecidos como *melam*, *melem* e *melon*. A formação destes compostos gera resíduos na fase condensada e originam processos endotérmicos com efeitos retardantes da chama. Para além da melamina pura, esta pode ser também formulada com ácidos fortes dando origem a sais estáveis, nomeadamente, cianurato de melamina, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina. Quando estes compostos sofrem degradação térmica, os sais dissociam e parte da melamina é volatilizada. A restante melamina sofre uma condensação progressiva mais intensa que no caso da melamina pura, incrementando a ação na fase condensada (König et al., 2008; Laoutid et al., 2009; Thirumal et al., 2010).

No que respeita aos sistemas intumescentes, estes são materiais que expandem quando expostos ao fogo ou ao calor. Durante a degradação térmica ocorre a formação de uma camada carbonácea expandida na superfície do polímero. Esta funciona como uma barreira que isola a superfície do polímero, reduz a transferência de calor, limita a transferência do combustível para a chama e a difusão de oxigénio para o polímero. A formulação de um sistema intumescente é constituída por três componentes (Andersson et al., 2008; Bourbigot et al., 2004; Wang e Chen, 2005):

- **Um agente ácido:** um ácido inorgânico, sal de ácido ou outro ácido, componente responsável pela promoção da desidratação do agente de carbonização. São utilizados compostos tais como polifosfato de amónio, ácido bórico, bórax, borato de amónio, entre outros;
- **Um agente de carbonização:** uma fonte de carbono que é desidratada pelo ácido

para formar o resíduo carbonáceo. Alguns dos compostos utilizados são: álcoois e fenóis poli-hídricos, sacarídeos e polissacarídeos;

- **Um agente de expansão:** este composto decompõe-se e liberta gás, conduzindo à expansão do polímero e à formação de uma camada esponjosa (multicelular). O gás deve ser libertado durante a decomposição térmica do agente de carbonização, de forma a provocar a expansão da camada carbonácea. Alguns dos compostos utilizados como agentes de expansão são compostos de base azoto, tais como melamina, sais fosfóricos de melamina, ureia, guanidina e derivados de glicerina.

No que respeita à incorporação de cargas não combustíveis no polímero, nomeadamente aditivos FR baseados em compostos minerais, estas reduzem a inflamabilidade através da redução da quantidade de combustível e da diminuição da taxa de difusão de oxigénio para a superfície. Por outro lado, aumentam a capacidade calorífica, a condutividade e a emissividade térmica do polímero. Adicionalmente, alguns compostos inorgânicos sofrem uma decomposição endotérmica que gera a libertação de gases ou vapores inertes, aumentando o efeito retardador da chama. A decomposição destes aditivos deve ocorrer a uma temperatura superior à temperatura de processamento do polímero, contudo ligeiramente inferior (ou igual) à temperatura de degradação do polímero. A maior parte dos compostos minerais utilizados a nível industrial são hidróxidos metálicos, principalmente hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio, hidróxidos de carbonatos e o borato de zinco. A maior desvantagem destes aditivos está relacionada com a quantidade exigida para um efeito efetivo (40 a 65% (m/m)) (Hull et al., 2011; Laoutid et al., 2009). O tri-hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e o di-hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) são os dois aditivos mais utilizados. A decomposição térmica do tri-hidróxido de alumínio ocorre entre 180 e 200°C, gerando água e alumina. Esta reação tem os seguintes efeitos retardantes de chama: (i) absorve calor, resultando no arrefecimento do polímero; (ii) a alumina gerada forma um revestimento isolante à superfície do polímero; e (iii) o vapor de água libertado dilui a fase gasosa. Quanto à decomposição térmica do di-hidróxido de magnésio, esta é superior (300°C), sendo o mecanismo retardante de chama semelhante ao do tri-hidróxido de alumínio. No que concerne às aplicações destes aditivos, o tri-hidróxido de alumínio é adequado para polímeros que sejam processados a temperaturas inferiores a 180°C, enquanto o di-hidróxido de magnésio não apresenta esta restrição. Apesar disto, a sua aplicação está limitada a temperaturas inferiores a 400°C, dado que a partir deste valor a decomposição passa a ser maioritariamente exotérmica, perdendo a atividade retardante de chama (Hornsby, 2007; Hull et al., 2011).

Relativamente aos aditivos FR de base silício, estes podem ser introduzidos nos polímeros como cargas inertes ou por reação química. Os compostos mais utilizados são silicones, sílicas, silanos, silicatos e silsesquioxanos. Estes compostos são caracterizados por uma excelente estabilidade térmica, elevada resistência ao calor e por uma baixa emissão de gases durante a sua decomposição térmica. O mecanismo de ação destes aditivos desenvolve-se na fase condensada, através da deposição da sílica resultante da sua decomposição, que forma uma camada isolante à superfície do polímero. A quantidade recomendada para estes aditivos varia entre 1 a 10% (m/m). Atualmente a incorporação da sílica e oligosilsesquioxanos nos polímeros é efetuada na forma de nanopartículas, dado que apresenta vantagens ao nível da eficiência do mecanismo retardante de chama (Hamdani et al., 2009; Kashiwagi et al., 2003).

A utilização de nanopartículas é uma das áreas em expansão; a sua utilização contribui para o incremento das propriedades mecânicas, térmicas e de resistência à chama, para teores de incorporação que variam entre 0.5 e 7.0% (m/m) (Dittrich et al., 2013). Existem três tipos de nanopartículas mais utilizadas como aditivos FR, sendo estes materiais lamelares (por exemplo nanoargilas), materiais fibrosos (por exemplo nanotubos de carbono) e partículas compactas (por exemplo oligosilsesquioxano poli-hédrico (POSS), nanopartículas de sílica e nanopartículas de óxidos metálicos) (Lewin, 2006; Norouzi et al., 2015).

4.2.5 Degradação térmica de poliuretanos

De acordo com a literatura, a degradação térmica dos poliuretanos corresponde a um processo de três etapas. A primeira etapa corresponde à degradação dos segmentos rígidos, resultando na formação de isocianatos, álcoois, aminas primárias ou secundárias e CO₂. A degradação é iniciada pela decomposição dos grupos termicamente mais instáveis: alofanatos e biuretos. Esta ocorre numa gama de temperaturas que varia entre 110°C e 170°C, e resulta na regeneração dos seus precursores; isocianato e ureia no caso do biureto e isocianato e uretano, no caso do alofanato (Levchik e Weil, 2004). Posteriormente ocorre a degradação dos grupos uretano e ureia, sendo a temperatura de degradação dependente da estrutura do isocianato e do álcool a partir dos quais são produzidos. De acordo com a literatura, as ligações uretano formadas a partir de isocianatos aromáticos com álcoois aromáticos degradam a temperaturas inferiores (120°C), contrariamente aos uretanos que se formam a partir de isocianatos alifáticos e álcoois alifáticos que degradam a aproximadamente a 250°C. A segunda e terceira etapas de degradação correspondem à decomposição dos segmentos flexíveis, sendo

esta dependente da estrutura química e da sua organização tridimensional (Bikiaris, 2011; Chattopadhyay e Webster, 2009).

Herrera e colaboradores (Herrera, et al., 2002) estudaram a degradação térmica, em atmosfera inerte e oxidativa, de dois tipos de poliuretanos termoplásticos (um de base éter e o outro de base éster), sendo ambos baseados em MDI e em 1,4-butanodiol. Quando a degradação foi efetuada em atmosfera inerte, o CO₂ foi o composto detetado em maior quantidade, indicando a cisão da ligação de uretano. Adicionalmente, identificaram uma mistura de produtos mais complexa para a amostra de base éter (oligómeros resultantes da degradação do polioliol de base éter). No caso do PU de base éster, o composto orgânico detetado em maior quantidade foi a ciclopentanona, que resultou da degradação do poliadipato de butanodiol. Adicionalmente, a degradação de ambas as amostras originou 1,4-butanodiol, sendo a sua formação favorecida em condições de atmosfera inerte e temperaturas baixas. Na degradação a 950°C, foram identificados hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (naftaleno, fenantreno e pireno), em ambas as atmosferas e para as duas amostras testadas. Os autores concluíram que estes compostos resultam da degradação do MDI, que regenera os seus precursores. Adicionalmente, a degradação ocorrida na gama de temperatura de 500 a 600°C, sob atmosfera oxidativa, corresponde à decomposição do resíduo carbonizado formado ao longo das etapas anteriores. Num outro estudo, Zhang e a sua equipa (Zhang et al., 2009) avaliaram a degradação térmica de filmes produzidos a partir de dispersões aquosas de poliuretanos baseados em diisocianato de isoforona (IPDI) e polipropileno glicol. A maior parte da degradação ocorreu na gama de temperaturas de 250 a 700°C, tendo sido identificados compostos derivados da dissociação da ligação uretano e da cisão dos segmentos flexíveis.

De forma geral, a degradação térmica e estabilidade dos PUs é dependente da estrutura dos segmentos rígidos e flexíveis. Isto significa que o tipo e o teor (razão molar de grupos reativos) do isocianato, polioliol e extensor de cadeia influenciam significativamente a estabilidade do PU. Adicionalmente, a estabilidade térmica dos poliuretanos termoplásticos segmentados depende também do grau de separação de fases. Outros fatores importantes são a concentração de catalisador, a temperatura de reação e o processo de síntese (Chattopadhyay e Webster, 2009; Levchik e Weil, 2004).

4.2.6 Estratégias para incrementar a resistência à chama dos poliuretanos

Tendo em consideração o comportamento térmico dos PU, torna-se evidente a necessidade de incrementar a estabilidade térmica e a resistência à chama destes

materiais, nomeadamente quando se destinam a aplicações termicamente exigentes. No que respeita ao incremento da resistência à chama, esta pode ser efetuada através da introdução compostos retardantes de chama. A utilização destes permite reduzir o risco de fogo, diminuir a combustão e a propagação da chama. Existem vários estudos publicados sobre a introdução de aditivos FR em vários tipos de PU, sendo grande parte das referências relativas à aplicação geral em espumas (Singh e Jain, 2009) e elastómeros termoplásticos (El Khatib et al., 2003), com diferenciação entre espumas rígidas (Weil e Levchik, 2004) e flexíveis (König et al., 2008). No que concerne ao tipo de aditivo FR utilizado, a generalidade dos estudos foca a utilização de produtos de base fósforo (fosfato, fosfinatos, fosfonatos, entre outros) (Levchik e Weil, 2006). Estes podem ser introduzidos na forma de carga inerte ou reativa.

El Khatib e colaboradores (El Khatib et al., 2003) avaliaram o efeito da introdução de dois extensores de cadeia de base fósforo nas propriedades de resistência à chama de um TPU para teores de fósforo de 0.5, 1.5 e 3 % (m/m). Os resultados obtidos permitiram concluir que a introdução do fósforo melhorou a resistência térmica do TPU. Verificou-se uma diminuição da degradação e aumento da formação do resíduo carbonáceo, com o aumento do teor de fósforo utilizado. Adicionalmente, a introdução de 0.5% de fósforo no TPU, modificou o índice limite de oxigénio (LOI) motivando a alteração da sua classificação, passando de inflamável para material de combustão lenta. Num outro estudo, Youssef e a sua equipa (Youssef et al., 2007), avaliaram o processo de degradação de PUs modificados por incorporação de grupos fosfonato por reação química. O perfil de degradação obtido indicou que o grupo fosfonato se decompõe, volatilizando e atuando ao nível da inibição da chama. Este mecanismo foi acompanhado por uma intensificação da formação da camada carbonácea que atuou como isolamento do polímero, inibindo o processo de combustão. No trabalho de Chen e colaboradores (Chen et al., 2014) estudou-se a introdução de um triol de base fósforo na estrutura molecular de uma espuma de PU flexível, tendo o teor incorporado variado entre 0.75% e 1.55% (m/m). Os resultados obtidos no teste de combustão mostraram que o composto utilizado aumentou a formação da camada carbonácea. No que concerne à introdução de aditivos FR de base fósforo como carga inerte, Duquesne e a sua equipa (Duquesne et al., 2001) estudaram o mecanismo retardante de chama do polifosfato de amónio. Os autores concluíram que a adição 40 % (m/m) deste aditivo acelerou a decomposição do PU, conduzindo, no entanto, a um aumento do resíduo carbonáceo formado para temperaturas elevadas, tanto em atmosfera inerte como em oxidativa. Este aumento traduziu-se, portanto, no incremento da formação da camada carbonácea isolante. Este, por sua vez, atuou ao nível da retenção dos fragmentos incandescentes emitidos a partir

do polímero, limitando a sua despolimerização.

Em materiais celulares (espumas rígidas e flexíveis), a estrutura celular e a baixa densidade aumentam a permeabilidade ao ar facilitando a combustão e a propagação da chama, sendo por isso materiais facilmente inflamáveis (Chao e Wang, 2001; König et al., 2008). Existem vários estudos que focam o incremento da resistência à chama de espumas de base PU através da introdução de aditivos FR reativos de base fósforo (Chen et al., 2014; König e Kroke, 2011), aditivos FR inertes de base fósforo (Modesti e Lorenzetti, 2002a; Tang et al., 2002), melamina (König et al., 2008) e sistemas intumescentes baseados em polifosfato de amônia ou grafite expandida (Modesti et al., 2002; Shi et al., 2005). Na generalidade dos estudos, para além do incremento da resistência à chama, é também avaliado o efeito da introdução dos aditivos no processo de formação da espuma e nas suas propriedades finais (König e Kroke, 2011; Modesti et al., 2002; Shi et al., 2005). Modesti e Lorenzetti (Modesti e Lorenzetti, 2002b) avaliaram o efeito da introdução de 0, 15 e 25 % (m/m) de polifosfato de amônio, melamina cianurato e grafite expandida em espumas de PU. Os autores verificaram que a resistência à compressão das espumas diminuiu com o aumento do teor de melamina e grafite introduzidos, tendo a melamina provocado um efeito mais significativo. Observaram ainda que a melamina ficou retida entre as paredes celulares, provocando uma distribuição irregular destas. Este efeito não foi observado para os outros aditivos.

4.2.7 Metodologias para a avaliação da resistência à chama

No que concerne aos testes para a avaliação da resistência à chama, existem várias metodologias desenvolvidas e aplicadas quer a nível laboratorial quer industrial. A resistência à chama pode ser medida com base na avaliação dos seguintes critérios: (i) capacidade de ignição, (ii) grau de propagação da chama e (iii) libertação de calor (Laoutid et al., 2009). De entre as várias metodologias existentes as mais utilizadas em materiais poliméricos são:

- **Índice limite de oxigénio (LOI):** o valor do LOI é definido como a concentração mínima de oxigénio, presente numa mistura de O₂ e N₂, capaz de manter a combustão de uma amostra de polímero numa posição vertical por um período de três minutos ou até consumir 5 cm da amostra. De acordo com a norma ISO 4589, o LOI é medido utilizando amostras de dimensão 80x10x4 mm³, colocadas verticalmente no centro de uma chaminé de vidro. O topo da amostra é inflamado por ação de uma chama. A classificação dos materiais é feita de acordo com os valores de LOI obtidos: LOI<21%, materiais inflamáveis; 21%<LOI<28%,

materiais de combustão lenta; LOI>28%, materiais auto extingüíveis; e LOI=100, materiais intrinsecamente não inflamáveis. Assim, quanto mais elevado for o valor de LOI maior é a resistência à chama do material testado (Janssens, 2012);

- **Teste de queima UL 94:** este teste foi desenvolvido pelo *Underwriters Laboratory Inc.* para avaliar a inflamabilidade de materiais plásticos em geral. De entre os vários testes desenvolvidos, o de combustão vertical UL 94 avalia a capacidade de ignição e de propagação quando os materiais poliméricos são expostos a uma chama de baixa potencia (50W). Este teste é feito em duplicado com cinco amostras com espessura definida de acordo com utilização final do material (3.2, 1.6, ou 0.8 mm). A amostra é suspensa verticalmente no topo do sistema de ensaio ficando a sua extremidade inferior localizada por cima de uma camada de algodão para recolha do gotejamento. A chama é aplicada na parte inferior durante 10 s. Se ocorrer autoextinção, a amostra é novamente inflamada por um período adicional de 10 s. No final do teste, o material é classificado como V0, V1 ou V2, de acordo com os critérios descritos na Tabela 4.1 (Janssens, 2012; Papaspyrides e Kiliaris, 2014);
- **Calorímetro de cone:** a avaliação da resistência à chama utilizando um calorímetro de cone, baseia-se na medição da diminuição da concentração de oxigénio nos gases emitidos na combustão de uma amostra submetida a um determinado fluxo de calor (em geral de 10 a 100 kW / m²). A amostra (dimensão 100x100x4 mm³) é colocada sobre a célula de carga de forma a monitorizar a perda de massa durante a combustão. Seguidamente, é sujeita a aquecimento por irradiação de calor, através de um sistema irradiante colocado por cima desta e a combustão é iniciada por ação de uma faísca elétrica. Os gases resultantes da combustão são capturados pelo sistema de exaustão existente na conduta, onde as concentrações do fluxo de gases, O₂, CO e CO₂, e densidade do fumo são medidos. O fluxo dos gases e a concentração de O₂ são utilizados para calcular a taxa de libertação de calor (quantidade de calor libertado por área superficial e unidade de tempo), expressa em kW/m². A integração da taxa de libertação de calor em função do tempo permite calcular o calor total libertado. Os dados obtidos neste teste permitem ainda caracterizar o tempo de ignição, o tempo de combustão e a perda de massa durante a combustão (Janssens, 2012; Papaspyrides e Kiliaris, 2014).

Tabela 4.1 Critérios do teste vertical UL 94 para a classificação da resistência à chama dos materiais (Adaptado de Papaspyrides e Kiliaris, 2014).

Critério	V0 (t(s))	V1 (t(s))	V2 (t(s))
Tempo de combustão total para cada amostra	≤10	≤30	≤30
Tempo de combustão total para o conjunto das 5 amostras	≤50	≤250	≤250
Tempo de duração da chama ou incandescência, para cada amostra, após a segunda aplicação da chama	≤30	≤60	≤60
Deteção de ignição do algodão devido ao gotejamento da amostra	Não	Não	Sim
Deteção de chama ou incandescência ao longo da amostra (até ao grampo de suporte)	Não	Não	Não

Apesar de as metodologias descritas serem as mais utilizadas para avaliar a resistência à chama de materiais poliméricos, todas elas apresentam algumas limitações no que respeita à extrapolação dos resultados obtidos para os cenários reais. Adicionalmente existem normas próprias para o desenvolvimento de determinadas aplicações. No caso de materiais com resistência à chama para o desenvolvimento de calçado específico para bombeiros utiliza-se a norma EN 15090:2012 (ponto 7.3). Esta norma estabelece os requisitos para a classificação do calçado para bombeiros com base nos materiais utilizados na sua construção e no contexto do incêndio. A Tabela 4.2 apresenta um resumo da designação do calçado de bombeiro em função dos materiais e a Tabela 4.3 resume a classificação deste em função do tipo de ambiente a que é sujeito. Adicionalmente, a norma EN 15090:2012 inclui três metodologias para a avaliação do desempenho térmico desta tipologia de calçado, consistindo estas em: (i) avaliação do isolamento contra o calor, (ii) resistência ao calor radiante e (iii) determinação da resistência à chama. Esta última é aplicada para a avaliação qualitativa da resistência à chama dos componentes poliméricos utilizados na construção do calçado (nomeadamente solas e rastos) e do produto final. Em síntese, após aplicação da chama, procede-se à análise visual da amostra testada (componente ou calçado completo) de forma a verificar a ausência das seguintes anomalias:

- Formação de fissuras profundas;
- Abrasão do material do corte;
- Ocorrência de deformações, queimaduras ou bolhas no corte;
- Ocorrência de fissuras na sola superiores a 10 mm de comprimento e 3 mm de profundidade;
- Separação do corte e da sola superior a 15 mm de comprimento e 5 mm de largura;
- Altura do relevo do rasto, na área de flexão, inferior a 1.5 mm.

Na eventualidade de alguma destas anomalias ser detetada após efetuado o teste à chama, o produto é considerado não conforme.

Tabela 4.2 Designação do calçado de bombeiro de acordo com a norma EN 15090:2012.

Designação	Classificação
I	Calçado construído em couro e/ou outros materiais (excluindo calçado produzido inteiramente moldado (utilizando polímeros ou vulcanizado (utilizando borracha))
II	Calçado produzido com materiais poliméricos (inteiramente moldado) e com borrachas (inteiramente vulcanizado)

Tabela 4.3 Classificação da tipologia do calçado para bombeiro definida de acordo com os riscos inerentes a cada tipo de incêndio (Adaptado de EN 15090:2012).

Classificação	Descrição
Tipo 1	Adequado a salvamentos e ações de combate a incêndios envolvendo fogo de combustíveis vegetais (incêndios florestais)
Tipo 2	Adequado a salvamentos, ações de combate a incêndios e conservação de edifícios, estruturas fechadas, veículos e embarcações.
Tipo 3	Adequado a emergências provocadas por materiais perigosos, envolvendo o risco de projeção de compostos químicos perigosos para o ambiente e que possam causar morte, lesões, ou danos à propriedade e ao ambiente.

4.3 Materiais e Métodos

4.3.1 Materiais

O sistema químico de base utilizado para a produção de poliuretanos microcelulares foi fornecido pela empresa Dow Chemical Company (Midland, Michigan, EUA), correspondendo a um sistema químico tipicamente utilizado no setor do calçado para a produção de solas de baixa densidade. Este é constituído por um poliálcool de base poliéster de massa molecular 2000, um diisocianato de base MDI e um composto designado por ativador (mistura de catalisadores e extensores de cadeia). As cargas retardantes de chama não reativas líquidas de base trifeníl fosfato isopropilado (designado por R) e cresil difeníl fosfato (designado por K) foram oferecidas empresa Chemtura (Filadélfia, Pensilvânia, EUA) e a carga sólida de base polifosfato de amónio (designado por F) pela empresa Budenheim (Budenheim, Alemanha). A carga reativa baseada num éster polimérico de etileno glicol e ácido fosfórico (designado por E) foi fornecida pela empresa Clariant (Muttenz, Suíça). Os quatro revestimentos de base poliuretano com propriedades de resistência à chama foram designados por C1, C2, C3 e C4 foram oferta da empresa Lubrizol Corporation (Wickliffe, Ohio, EUA).

4.3.2 Preparação de amostras de poliuretano microcelular e processo de aplicação dos revestimentos

No presente trabalho foram testadas as seguintes estratégias baseadas em aditivos de base fósforo: (i) cargas não reativas e reativas incorporadas durante o processo de síntese do poliuretano microcelular e (ii) utilização de revestimentos como acabamento final. Para o estudo à escala laboratorial, e para efeitos de comparação, foi sintetizada uma amostra de referência (amostra sem aditivos e/ou revestimento). Adicionalmente foram preparadas amostras em ambiente piloto (placas do material base e solados baseados na melhor solução encontrada a nível laboratorial). As placas de material base foram utilizadas para o teste preliminar da aplicação dos revestimentos. Os solados produzidos foram incorporados no produto final que foi testado com esta modificação ou com a utilização apenas de revestimento.

4.3.2.1 Amostras à escala laboratorial

O processo de síntese, que seguiu um procedimento elaborado com base nas indicações do fornecedor, consistiu nas seguintes etapas: (1) pesagem do poliol, ativador e aditivo FR (se utilizado) para o vaso reacional (2) aquecimento da mistura a uma temperatura de 50°C, sob agitação mecânica (100 rpm); (3) adição do isocianato (previamente fundido a 45°C) seguida de intensificação da agitação (500 rpm) durante 20 segundos (tempo de gel).

Para a síntese em molde fechado, transferiu-se a mistura reacional para o molde seguida do fecho e introdução na estufa a 60°C durante 3 minutos. Para a síntese em crescimento livre, introduziu-se o vaso reacional diretamente na estufa nas mesmas condições. Decorridos 3 minutos (tempo de cura indicado na ficha técnica), o PU foi desmoldado e mantido à temperatura ambiente.

Numa primeira fase realizaram-se ensaios preliminares de reprodução da formulação de base, seguindo-se da preparação das amostras incorporando o aditivo de fósforo (cargas FR não reativas e reativas, sólidas e líquidas). Para as cargas não reativas utilizaram-se teores de fósforo de 2, 3 e 5% com o processo em crescimento livre. Este procedimento iniciou-se com uma avaliação preliminar onde se utilizou o teor de 5%. As amostras que conduziram aos melhores resultados (3 e 5%) foram produzidas em molde fechado. Adicionalmente produziu-se uma amostra contendo 7% do aditivo sólido (teor recomendado pelo fornecedor). Não se fez a produção da amostra líquida com este teor dado o fenómeno de gotejamento visível já com teores inferiores de aditivos. Para o

aditivo reativo testaram-se teores de fósforo de 0.27, 0.34 e 1.0% (m/m) em crescimento livre. Dado ter-se observado uma retração pronunciada do material decorrente da utilização deste aditivo, em molde fechado optou-se por estudar apenas as duas concentrações inferiores (0.27, 0.34%). Todas as amostras foram preparadas à escala de 100.0 g. Estas amostras à escala laboratorial foram produzidas sem a adição de corante (negro de fumo).

A Figura 4.4 mostra o dispositivo experimental utilizado para a mistura e preparação das amostras em crescimento livre e em molde fechado. As amostras produzidas em crescimento livre foram identificadas com L e as amostras produzidas em molde fechado foram designadas por M. Por exemplo, a amostra designada por PUL5F, corresponde à amostra de poliuretano microcelular, produzida em crescimento livre, com o aditivo F para um teor de fósforo 5%.

4.3.2.2 Amostras em ambiente piloto

Foram produzidos dois tipos de amostras em ambiente piloto: (i) placas de material de base (poliuretano microcelular de baixa densidade) para efetuar os testes de aplicação dos revestimentos e (ii) soldados de acordo com melhor solução encontrada com base nas amostras laboratoriais. Adicionalmente foram produzidos 2 protótipos de calçado para testar, com base nas melhores soluções: o efeito da utilização do revestimento e o efeito da utilização do novo solado modificado com os aditivos FR de fósforo. As amostras foram produzidas por RIM nas instalações da ICC - Indústrias e Comércio de Calçado S.A. de acordo com procedimentos específicos da empresa.

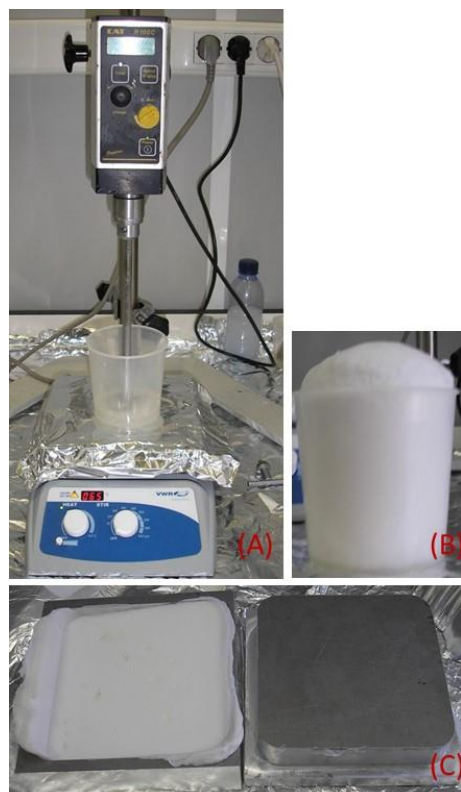


Figura 4.4 (A) Sistema experimental utilizado na síntese dos PU microcelulares, (B) amostra produzida em crescimento livre e (C) amostra produzida em molde fechado.

4.3.2.3 Aplicação de revestimentos

Para a aplicação dos revestimentos, as placas foram sujeitas a uma etapa de lavagem com metil-etil-cetona. A aplicação do revestimento foi efetuada utilizando uma pistola de *spray* manual a uma distância de 20-30 cm das placas. Seguidamente, procedeu-se à secagem dos revestimentos numa estufa ventilada a uma temperatura de 100°C durante 30 minutos. Posteriormente as placas foram armazenadas à temperatura ambiente durante 24 horas. Para efeitos de comparação utilizou-se uma amostra de referência (placa sem aplicação de revestimento).

4.3.3 Metodologias para a caracterização dos PU microcelulares

4.3.3.1 Inspeção visual das amostras produzidas

As amostras de PU foram inspecionadas visualmente após a sua síntese no que concerne à presença/ausência de retração e tamanho das células à superfície. Após o teste de resistência à chama, para além da inspeção visual incluída na própria metodologia (ver ponto seguinte), as amostras foram também inspecionadas no que respeita à ocorrência de gotejamento.

Considera-se que a amostra é adequada para a aplicação em desenvolvimento se respeitar as especificações do teste à chama, não apresentar retração e/ou gotejamento.

4.3.3.2 Testes de avaliação da resistência à chama

Os testes de resistência à chama foram realizados com base na metodologia descrita no ponto 7.3 da norma EN 15090:2012 (Calçado para bombeiros). Estes ensaios foram realizados nas instalações do CTCP uma vez que requerem a utilização de uma montagem específica para assegurar o cumprimento dos parâmetros de teste descritos na norma. Em síntese, a amostra é colocada sobre um bico de Bunsen a uma distância de 17 ± 1 mm do topo desta. Tem de ser assegurado um ângulo de contato de $45 \pm 5^\circ$ entre a amostra e o plano horizontal, uma altura da chama de 35 ± 2 mm e um tempo de exposição de 10 ± 1 segundos. Decorrido este tempo, a chama é removida registando-se o tempo de autoextinção da chama. Para a amostra ser considerada resistente à chama deverá ter uma capacidade de se autoextinguir durante 2 segundos e não apresentar incandescência neste período. Adicionalmente, após ser sujeita a uma inspeção visual, esta não deve apresentar cortes superiores a 10 mm de comprimento e 3 mm de profundidade.

As amostras retangulares foram testadas diretamente, enquanto para as circulares foram feitos com provetes circulares de 2 cm de espessura, cortados no centro das mesmas. As amostras circulares foram sujeitas ao teste à chama em 3 pontos distintos: centro, e rebordos laterais da face oposta (lateral 1 e lateral 2). As amostras retangulares foram testadas em 3 pontos: topo, centro e rebordo lateral. As placas produzidas em ambiente industrial e sujeitas à aplicação do revestimento foram também testadas em três pontos: centro, topo e lateral. Para os protótipos de calçado selecionaram-se foram selecionados 2 a 3 pontos representativos do material.

4.3.3.3 Teste de resistência à fadiga

A resistência à fadiga (Ross Flex) foi determinada utilizando uma máquina de flexão “ROSS” Pegasil, Zipor (São João da Madeira, Portugal) existente nas instalações do CTCP. Este teste foi aplicado apenas às placas revestidas com o filme, de acordo com os melhores resultados no teste à chama (revestimento C3), para caracterizar a sua performance em condições de uso (resistência do material à propagação de cortes devidos à flexão). Em síntese, a amostra cortada na forma retangular é sujeita a repetidas flexões de 90° sobre um mandril. A inspeção visual do filme foi feita numa etapa intermédia do ensaio, correspondente a 50000 ciclos, e no final deste (100000

ciclos). A taxa de crescimento do corte é calculada pela divisão do comprimento do corte desenvolvido, medido em mm, pelo número de flexões em quilociclos (Kciclos).

4.4 Resultados

4.4.1 Avaliação dos produtos tratados com os revestimentos FR

Numa primeira fase, procedeu-se à pesquisa dos revestimentos de base poliuretano com propriedades de resistência à chama disponíveis a nível comercial. A partir desta pesquisa foram selecionados quatro produtos referenciados pela empresa produtora como adequados para o revestimento de produtos têxteis e plásticos em geral, cujas propriedades estão descritas na Tabela 4.4. O carácter retardante de chama destes revestimentos resulta dos compostos de base fósforo presentes na sua formulação.

Tabela 4.4 Propriedades dos revestimentos FR selecionados (dispersões aquosas de poliuretano).

Designação dos Revestimentos FR	Propriedades
C1	Teor de sólidos: 30% Viscosidade: 450 mPa.s Tipo: aniónico pH: 9.5 Contém uma mistura de amidas cíclicas e sais de fósforo
C2	Teor de sólidos: 40% Viscosidade: 475 mPa.s Tipo: aniónico pH: 9.5 Contém uma mistura de amidas cíclicas e sais de fósforo
C3	Teor de sólidos: 45% Viscosidade: 500 mPa.s Tipo: aniónico pH: 7.5 Contém uma mistura de ácido fosfórico com alquil e fenil tri-ésteres.
C4	Teor de sólidos: 39% Viscosidade: 100 mPa.s Tipo: aniónico pH: 8.0 Contém trifetil fosfato.

Os revestimentos foram aplicados separadamente em placas de poliuretano microcelular obtidas em ambiente piloto conforme descrito anteriormente. O registo fotográfico das amostras tratadas com o revestimento é mostrado na Figura 4.5. A inspeção visual, após secagem do filme revelou a formação de um filme de revestimento homogéneo e contínuo, com exceção do produto C1, para o qual se verificou a formação de um filme

descontínuo e rígido. Tal poderá estar relacionado com uma maior dificuldade de coalescência das partículas da dispersão dado que esta apresenta um teor de sólidos baixo (30.0%). Para as amostras revestidas com C2, C3 e C4 (teores de sólidos 40-45%), observou-se a formação de um filme homogêneo, contínuo e com características de brilho.



Figura 4.5 Placas dos poliuretanos microcelular revestidas com os produtos selecionados.

Os resultados obtidos no teste de avaliação da resistência à chama das placas pela norma EN 15090:2012 estão descritos na Tabela 4.5. Todas as amostras passaram o teste da incandescência e inspeção visual e variam no tempo de autoextinção.

Para a amostra de referência (placa sem revestimento) verificou-se que não apresentou resistência à chama uma vez que, em dois dos três pontos testados o tempo de autoextinção foi superior a 20.00 s (superior à especificação de 2.00 s). Adicionalmente registou-se também a ocorrência de gotejamento durante a combustão. Igualmente, no caso da utilização dos revestimentos C1, C2 e C4 verificou-se a não conformidade com as especificações do teste de resistência à chama, nomeadamente no que respeita à obtenção de tempos de autoextinção superiores a 2.00 s. Adicionalmente, a amostra C1 apresentou gotejamento, à semelhança do material base. As outras duas amostras não apresentaram este fenómeno. Face aos resultados obtidos, o único revestimento que cumpre as especificações para aplicação visada é o C3.

A placa revestida com C3 foi sujeita ao ensaio de flexão de Ross. Em ambas as verificações (50000 e 100000 ciclos) não foram observados sinais de degradação superficial do filme, pelo que foi possível concluir que o revestimento C3 apresenta uma resistência à flexão adequada à sua utilização em calçado. Assim, este revestimento

representa como uma solução viável para conferir propriedades de resistência à chama a solados fabricados com poliuretano microcelular.

Tabela 4.5 Resultados do teste à chama das placas de poliuretano microcelular (PU) base e revestidas.

Amostra	Ponto de teste	Tempo de autoextinção (s)	Resultado	Especificação (s)
PU base	Topo Centro Lateral	0.00 >20.00 >20.00	Não conforme	≤2.00
PU+C1	Topo Centro Lateral	<1.00 <1.00 >10.00	Não conforme	
PU+C2	Topo Centro Lateral	1.60 <1.00 >10.00	Não conforme	
PU+C3	Topo Centro Lateral	0.90 0.75 1.36	Conforme	
PU+C4	Topo Centro Lateral	1.15 <1.00 >10.00	Não conforme	

4.4.2 Avaliação dos produtos modificados com aditivos FR não reativos

De acordo com a pesquisa de mercado foram selecionados 3 aditivos não reativos de base fósforo (R, K e F) com as características listadas na Tabela 4.6. Esta seleção teve também por base a consulta de estudos publicados sobre a introdução de aditivos inertes em poliuretanos assim como as limitações impostas à utilização de aditivos halogenados. De entre os vários tipos de aditivos disponíveis a nível comercial, constatou-se que os mais utilizados correspondiam aos compostos orgânicos e inorgânicos de base fósforo, melamina e derivados e hidróxidos metálicos. Os hidróxidos metálicos foram excluídos dado o elevado teor necessário para conferir resistência à chama efetiva (40-65%, m/m) (Hull et al., 2011). Quanto aos aditivos de base fósforo, a seleção foi feita com base nas indicações dos fornecedores, que referiram estes produtos como os mais adequados para as aplicações industriais a desenvolver.

Tabela 4.6 Características dos aditivos FR de base fósforo comerciais selecionadas para o incremento da resistência à chama dos poliuretanos microcelulares.

Tipo de fósforo	Compostos	Teor de fósforo (% m/m)	Estado físico	Designação	Aplicações
Orgânico	Trifenil fosfato isopropilado	8.3	Líquido	R	Espumas de poliuretano rígidas e flexíveis Poliuretanos termoplásticos Acrílicos Resinas epóxido
	Cresil difenil fosfato	9.1	Líquido	K	
Inorgânico	Polifosfato de amônio	72.0	Sólido	F	

A Figura 4.6 mostra as amostras produzidas no ensaio preliminar com 5% de aditivos FR (PUL5F, PUL5K e PUL5R). Adicionalmente é mostrada a amostra de referência (amostra base sem aditivos, PUL1). Por inspeção visual foi possível concluir que:

- A amostra PUL1 é caracterizada por uma distribuição de células à superfície com um tamanho homogêneo e possui boa estabilidade dimensional (não se observou retração);
- A amostra PUL5F apresenta uma distribuição de células de tamanho heterogêneo com algumas de dimensão elevada. Apresentou boa estabilidade dimensional (ausência de retração), sendo ligeiramente mais rígida que a amostra da formulação base;
- A amostra PUL5K possui uma distribuição de tamanhos de células homogênea e baixa estabilidade dimensional (retração elevada);
- A amostra PUL5R apresenta uma distribuição de células de tamanho heterogêneo com muitas de dimensão elevada sendo mais frequente que no caso da amostra PUL5F. Adicionalmente, apresentou uma boa estabilidade dimensional (sem retração).

Estas observações permitiram concluir que a introdução dos aditivos F e R nas quantidades adequadas para alcançar teores de fósforo de 5% (respetivamente 6.94 e 60.20% de aditivo), originam materiais com uma estrutura celular irregular nestes testes efetuados em crescimento livre. O aditivo K prejudicou a estabilidade dimensional do material que apresentou uma retração elevada. Adicionalmente, e para os aditivos líquidos (R e K), foram registadas alterações muito significativas na viscosidade da mistura influenciando a síntese, nomeadamente ao nível da velocidade de crescimento da espuma. Tal deve-se ao seu baixo teor de fósforo que implica a introdução de 60.20 e 54.94% de aditivo, respetivamente. No caso do aditivo F (sólido), não obstante as dificuldades observadas na sua mistura nos reagentes, a amostra produzida apresentou-se mais próxima da amostra de referência.



Figura 4.6 Amostras de PU microcelulares produzidas em crescimento livre: formulação de base (PUL1), amostra contendo 5% do aditivo F (PUL5F), amostra contendo 5% do aditivo K (PUL5K) e amostra contendo 5% do aditivo R (PUL5R).

O registro fotográfico das amostras sujeitas ao teste à chama é apresentado na Figura 4.7 e os resultados da aplicação do ponto 7.3 da norma EN 15090:2012 sintetizados na Tabela 4.7. Todas as amostras passaram o teste da incandescência e inspeção visual e variam no tempo de autoextinção. Tal como esperado, a amostra de referência (PUL1) não apresentou propriedades de resistência à chama. Adicionalmente, após a ignição num ponto lateral da amostra observou-se a propagação da chama para o centro desta resultando numa área carbonizada com um padrão distinto (ver Figura 4.7). Registrou-se ainda a ocorrência de gotejamento. Todas as outras amostras (amostras aditivadas com 5% dos aditivos F, K e R) apresentaram propriedades de resistência à chama. Contudo, as amostras aditivadas com os aditivos K e R apresentaram gotejamento, sendo este mais intenso para a amostra que utilizou o aditivo K.

Face a estes resultados, de teste positivo à resistência à chama, optou-se por testar teores de aditivos inferiores (2 e 3%) visando diminuir o efeito de retração e/ou gotejamento mantendo estas propriedades.

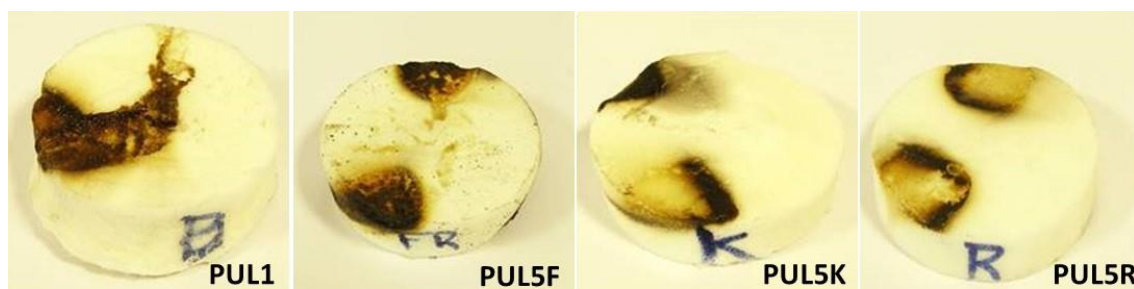


Figura 4.7 Amostras dos PU microcelulares produzidas no teste preliminar em crescimento livre, depois de submetidas ao teste de resistência à chama.

Tabela 4.7 Resultados do teste de resistência à chama das amostras produzidas nos ensaios preliminares.

Amostra	Ponto de teste	Tempo de autoextinção (s)	Resultado	Especificação (s)
PUL1	Centro	1.00	Não conforme	≤2.00
	Lateral 1	1.41		
	Lateral 2	>10.00		
PUL5F	Centro	0.00	Conforme	
	Lateral 1	1.10		
	Lateral 2	1.10		
PUL5K	Centro	1.00	Conforme	
	Lateral 1	1.00		
	Lateral 2	1.00		
PUL5R	Centro	-(1)	Conforme	
	Lateral 1	1.14		
	Lateral 2	1.00		

⁽¹⁾O teste não foi efetuado no centro da amostra devido à presença de células de grande dimensão

O registo fotográfico das amostras produzidas com 2 e 3% dos aditivos F, K e R é mostrado na Figura 4.8. De forma geral, e comparativamente com a amostra produzida com 5%, verificou-se que houve menor retração (esta é apenas notada para a amostra que utilizou o aditivo K). Relativamente à homogeneidade de tamanho das células verificou-se um maior impacto com o aditivo R (com maior relevo para o teor de 3%). No caso do aditivo F verificou-se, em geral, conformidade com a amostra de referência.

Os resultados da aplicação do teste à chama estão sumariados na Tabela 4.8. Todas as amostras passaram o teste da incandescência e inspeção visual prevista neste e variaram no tempo de autoextinção. No que respeita à especificação do tempo de autoextinção, apenas a amostra contendo 2% do aditivo F não cumpriu o requisito de este ser superior a 2.00 s. No que respeita à presença de gotejamento este continuou a ser observado para as amostras aditivadas com os aditivos K e R.

Face aos resultados obtidos prosseguiu-se com a preparação de amostras em molde fechado (condições mais próximas das industriais) utilizando os aditivos F, K e R nos teores de 3 e 5%. Adicionalmente, e apenas para o aditivo F, testou-se o teor de 7%, de acordo com a indicação do fornecedor. Este ponto, síntese em molde fechado, portanto em condições de densidade controlada, visaram verificar o efeito do tipo de processo na retração, na qualidade da estrutura celular e no gotejamento.



Figura 4.8 Amostras de PU microcelulares produzidas em crescimento livre: amostras contendo 2 e 3% do aditivo F (PUL2F e PUL3F), amostras contendo 2 e 3% do aditivo R (PUL2R e PUL3R) e amostras contendo 2 e 3% do aditivo K (PUL2K e PUL3K).

Tabela 4.8 Resultados do teste de resistência à chama das amostras contendo 2 e 3% de fósforo produzidas em crescimento livre.

produzidas em crescimento livre.				
Amostra	Ponto de teste	Tempo de autoextinção (s)	Resultado	Especificação (s)
PUL2F	Centro	0.00	Não conforme	≤2.00
	Lateral 1	1.11		
	Lateral 2	>20.00		
PUL3F	Centro	0.00	Conforme	
	Lateral 1	1.30		
	Lateral 2	0.00		
PUL2R	Centro	0.00	Conforme	
	Lateral 1	0.00		
	Lateral 2	0.00		
PUL3R	Centro	0.00	Conforme	
	Lateral 1	0.00		
	Lateral 2	1.00		
PUL2K	Centro	0.00	Conforme	
	Lateral 1	1.50		
	Lateral 2	1.20		
PUL3K	Centro	0.00	Conforme	
	Lateral 1	0.00		
	Lateral 2	1.00		

A Figura 4.9 mostra o registo fotográfico das amostras produzidas em molde fechado. Adicionalmente é mostrada também uma amostra de referência (amostra sem aditivos produzida em molde fechado, PUM1). De uma forma geral, todas as amostras produzidas com o aditivo F (aditivo sólido) se mostraram em conformidade com a amostra de referência, com a exceção da aditivada com 7% (PUM7F) que perdeu elasticidade (amostra rígida). No caso das amostras produzidas com o aditivo K continuou a observar-

se retração para ambos os teores testados (3 e 5%). Quando ao aditivo R, apesar de se registarem melhorias ao nível da homogeneidade e tamanho celular, esta não foi muito significativa. Adicionalmente continuou a não apresentar retração.

O registo fotográfico das amostras sujeitas ao teste à chama é apresentado na Figura 4.10 e os resultados da aplicação do teste estão sintetizados na Tabela 4.9. No que respeita ao teste à chama, todas as amostras passaram a especificação da incandescência e inspeção visual e variam no tempo de autoextinção. Tal como esperado, a amostra de referência (PUM1) não cumpriu as especificações do teste à chama. Adicionalmente, também se verificou que para o caso do aditivo sólido usado no teor de 3% (amostra PUM3F), a amostra não apresentou propriedades de resistência à chama. Todas as restantes cumprem as especificações da norma. As amostras que utilizam os aditivos líquidos (aditivos K e R) continuaram a apresentar gotejamento.



Figura 4.9 PU microcelulares produzidos em molde fechado: amostras contendo 3, 5 e 7% do aditivo F (PUM3F, PUM5F e PUM7F), amostras contendo 3 e 5% do aditivo K (PUM3K e PUM5K) e amostras contendo 2 e 3% do aditivo R (PUM3R e PUM5R).

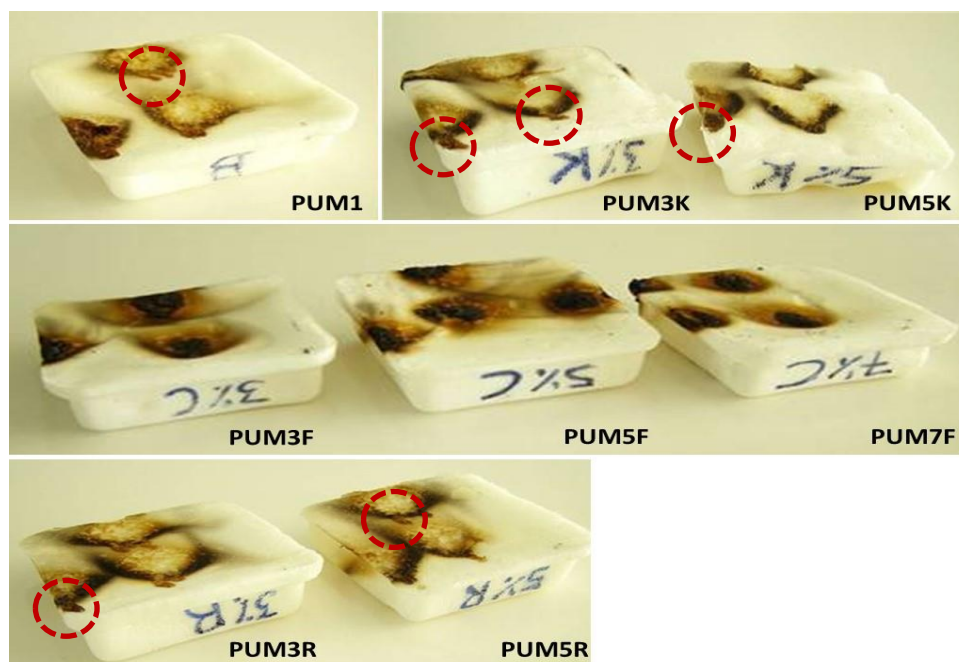


Figura 4.10 Amostras dos PU microcelulares produzidas em molde fechado, depois de submetidas ao teste de resistência à chama. As zonas realçadas com a marcação vermelha correspondem à ocorrência de gotejamento.

Tabela 4.9 Resultados do teste de resistência à chama das amostras contendo 3, 5 e 7% de fósforo produzidas molde.

Amostra	Ponto de teste	Tempo de autoextinção (s)	Resultado	Especificação (s)
PUM1	Topo Centro Lateral	1.41 <1.00 >10.00	Não conforme	≤2.00
PUM3F	Topo Centro Lateral	<1.00 <1.00 7.25	Não conforme	
PUM5F	Topo Centro Lateral	1.07 <1.00 1.05	Conforme	
PUM7F	Topo Centro Lateral	<1.00 <1.00 1.13	Conforme	
PUM3K	Topo Centro Lateral	<1.00 <1.00 1.25	Conforme	
PUM5K	Topo Centro Lateral	<1.00 <1.00 <1.00	Conforme	
PUM3R	Topo Centro Lateral	1.97 <1.00 <1.00	Conforme	
PUM5R	Topo Centro Lateral	<1.00 <1.00 <1.00	Conforme	

Analisando o conjunto dos resultados obtidos, conclui-se que os aditivos líquidos R e K não são adequados para a produção de poliuretanos microcelulares com propriedades retardantes da chama visando a produção de solados. Tal deve-se ao efeito na estabilidade dimensional da amostra (retração do material) e impacto negativo no tamanho e homogeneidade da estrutura celular. Adicionalmente, e apesar de cumprirem as especificações do teste de resistência à chama, o uso destes aditivos aumenta o fenómeno de gotejamento, já observado no material de base. O aditivo F, usado para um teor de fósforo de 5%, representa a melhor solução estudada para este tipo de aditivos não reativos. Nomeadamente, origina materiais em conformidade com o material de referência e com propriedades de resistência à chama. Adicionalmente o fenómeno de gotejamento é eliminado. Em conformidade, a formulação PUM5F foi a seleccionada para produção dos protótipos piloto.

4.4.3 Avaliação dos produtos modificados com aditivos FR reativos

No campo dos aditivos reativos foi possível seleccionar apenas um aditivo comercial (E). Tal prende-se com uma conjectura em que este tipo de soluções estão menos estudadas e desenvolvidas, nomeadamente no que respeita ao desenvolvimento de soluções específicas para materiais poliméricos e, em particular, poliuretanos microcelulares. De entre os aditivos reativos existentes no mercado, os compostos orgânicos de fósforo são os mais referenciados para a aplicação em poliuretanos. As especificações técnicas do aditivo E estão representadas Tabela 4.10.

A utilização deste tipo de aditivos apresentou, logo à partida, restrições de aplicação. Por um lado, dado o teor baixo de fosforo destes aditivos (17.0%), que implica a introdução de quantidades elevadas deste, a presença de grupos hidroxilo da sua estrutura obriga a uma substituição parcial do polioliol da formulação por este componente. Por exemplo, os cálculos para introdução de 3% de fósforo na formulação implicaria a substituição total do polioliol por este aditivo. De facto, uma estratégia viável seria produzir intermediariamente um polioliol que seria posteriormente incorporado na formulação do poliuretano microcelular. Esta estratégia não foi seguida dado a sua complexidade e o facto de sair do âmbito da capacidade de síntese instalada na empresa. Assim, estabeleceu-se a substituição de 20, 25 e 35 % dos grupos hidroxilo do polioliol de base por hidroxilos do aditivo E e determinou-se a massa a introduzir. Tal corresponde à introdução de 0.27, 0.34 e 1.00% de fósforo no material final. De acordo com algumas referências bibliográficas, quando a introdução do aditivo é feita por reacção química (isto é, quando o aditivo é incorporado na estrutura molecular do

polímero) a quantidade de fósforo necessária para incrementar a resistência à chama é significativamente inferior, comparativamente com os aditivos FR inertes (Chen et al., 2014; Youssef et al., 2007).

O registo das amostras produzidas em crescimento livre e em molde fechado é mostrado na Figura 4.11. Para este último caso (molde fechado), e dado a retração elevada observada para as amostras em crescimento livre, só foram produzidas as amostras com teores de 0.27 e 0.34%.

Tabela 4.10 Características do aditivo FR reativo de base fósforo comercial selecionado para o incremento da resistência à chama dos PU microcelulares.

Aditivo FR Reativo	Composto	Teor de fósforo (%)	Teor de OH (mgKOH/g)	Designação	Aplicações
Álcool de baixa massa molecular contendo átomos de fósforo na cadeia molecular	Éster polimérico de etileno glicol e ácido fosfórico	17.0	170.0	E	Poliuretanos (sem diferenciação)

A inspeção visual permitiu verificar que as amostras produzidas em crescimento livre (PUL0.27E, PUL0.34E e PUL1.0E) apresentaram uma retração muito elevada, que incrementou com o aumento do teor de aditivo utilizado. No caso das amostras produzidas em molde fechado (PUM0.27E e PUM0.34E), observou-se uma retração das amostras inferior. Adicionalmente, verificou-se a presença de células de grande dimensão em ambas as amostras, sendo este efeito menos notado para a amostra PUM0.34E.

Todas as amostras produzidas foram testadas relativamente à resistência à chama, estando os resultados descritos na Tabela 4.11. Analisando os resultados verifica-se que todas as amostras produzidas com o aditivo reativo não apresentaram propriedades de resistência à chama, tendo falhado no teste da avaliação da autoextinção. Para além disto, durante o teste, e para todas as amostras, observou-se a ocorrência de gotejamento. Estes resultados não estão de acordo com o trabalho de El Khatib e colaboradores (El Khatib et al., 2003), que indica que um teor de fósforo de 0.5% na estrutura molecular de um poliuretano termoplástico é suficiente para conferir resistência à chama ao material. Esta diferença pode estar relacionada com a estrutura microcelular dos materiais que também influencia as propriedades de resistência à chama, exigindo portanto teores de fósforo superiores.

No contexto deste trabalho, e face aos resultados obtidos, a utilização do aditivo FR reativo E foi abandonada, não tendo sido utilizada na produção dos protótipos piloto.

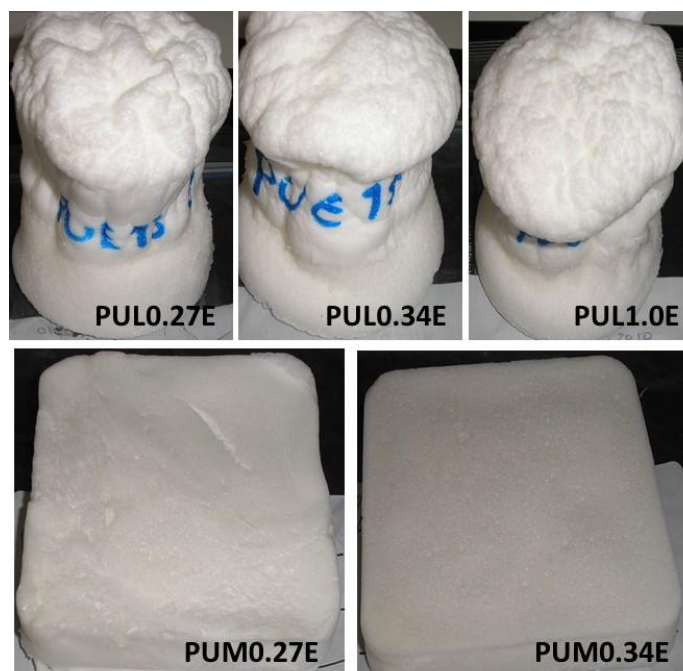


Figura 4.11 PU microcelulares modificados com o aditivo FR reativo produzidos em crescimento livre contendo 0.27, 0.34 e 1.00% de fósforo (PUL0.27E, PUL0.34E e PUL1.0E), e em molde contendo 0.27 e 0.34% de fósforo (PUM0.27E e PUM0.34E).

Tabela 4.11 Resultados do teste de resistência à chama das amostras contendo 0.27, 0.34 e 1.00% de fósforo produzidas em crescimento livre e 0.27 e 0.34% produzidas em molde.

Amostra	Ponto de teste	Tempo de autoextinção (s)	Resultado	Especificação (s)
PUL0.27E	Centro Lateral1 Lateral2	1.10 1.70 >20.00	Não conforme	≤2.00
PUL0.34E	Centro Lateral1 Lateral2	1.00 <20.00 >20.00	Não conforme	
PUL1.0E	Centro Lateral1 Lateral2	16.00 15.10 14.40	Não Conforme	
PUM0.27E	Topo Centro Lateral	0.00 0.00 >20.00	Não Conforme	
PUM0.34E	Topo Centro Lateral	0.00 0.00 >20.00	Não Conforme	

4.4.4 Validação dos poliuretanos microcelulares com resistência à chama na produção de protótipos de calçado

Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que as duas melhores estratégias para conferir propriedades de resistência à chama aos poliuretanos microcelulares foram a aplicação do revestimento C3 e a aditivação com o aditivo inerte F num teor de 5% de fósforo. Assim, foram produzidas à escala piloto solados de poliuretanos microcelulares de acordo com as duas soluções propostas tendo sido, posteriormente, incorporados em protótipos (calçado completo). Foram produzidas duas botas: uma contendo uma sola de poliuretano microcelular revestido com C3 (Protótipo A) e outra contendo uma sola de poliuretano microcelular aditivada com o aditivo inerte F num teor de 5% de fósforo (Protótipo B). As botas produzidas foram testadas quanto à resistência à chama da sola, tendo-se para o efeito utilizado diferentes pontos de teste. É importante notar que os rastos dos protótipos são produzidos num material diferente (borracha termoplástica), sendo o teste de resistência à chama efetuado apenas na parte lateral da sola.

Os resultados obtidos no teste de resistência à chama estão listados na Tabela 4.12. A Figura 4.12 mostra o aspeto dos protótipos após o teste. Analisando os resultados conclui-se que a aplicação do revestimento retardante de chama (Protótipo A) não conferiu resistência ao poliuretano microcelular; tendo-se obtido tempos de autoextinção para dois dos três pontos de teste (pontos 2 e 3 do protótipo A na Figura 4.12), superiores a 10.00s (superiores à especificação de 2.00s). Isto pode estar relacionado com o uso, na construção da bota, de diferentes materiais (borracha no rasto e couro no corte) e geometrias que impedem uma adesão adequada do revestimento. Adicionalmente, o brilho que o revestimento confere à bota é conotado pelos fabricantes como um aspeto negativo.

No caso do poliuretano microcelular aditivado com a carga inerte F (Protótipo B), os tempos de autoextinção registados para os dois pontos de teste foram inferiores à especificação (2 s) (pontos 1 e 2 do protótipo B na Figura 4.12). Isto significa que a aditivação do poliuretano microcelular com o aditivo F num teor correspondente a 5% de fósforo origina materiais com propriedades de resistência à chama adequadas para a produção de solados para calçado de bombeiro, de acordo com as especificações da norma EN 15090:2012.

Tabela 4.12 Resultados do teste à chama dos protótipos A e B nos pontos de teste mostrados na Figura 4.12.

Protótipo	Ponto de teste	Tempo de autoextinção (s)	Tempo de incandescência (s)	Resultado	Especificação (s)
A	1	1.49	-	Não conforme	≤2.00
	2	>10.00	-		
	3	>10.00	-		
B	1	1.83	-	Conforme	
	2	1.56	-		



Figura 4.12 Protótipos resistentes à chama produzidos com base das duas estratégias desenvolvidas (A e B), após realização do teste à chama (as zonas de teste estão numeradas e destacadas a amarelo).

4.5 Conclusões

O presente capítulo visou o desenvolvimento de poliuretanos microcelulares com propriedades de resistência à chama para posterior aplicação na produção de solados para calçado de segurança para bombeiros. Para o efeito, selecionou-se uma formulação base tipicamente utilizada a nível industrial para a produção de solados microcelulares de baixa densidade (neste estudo foi selecionado um sistema químico da Dow Chemical). A resistência à chama de todos os materiais foi avaliada seguindo a metodologia descrita

no ponto 7.3 da norma EN 15090:2012 (certifica o calçado para bombeiro). Adicionalmente fez-se a inspeção visual das amostras após produção e após realização do teste de resistência à chama.

Posteriormente procedeu-se à definição das principais abordagens a seguir para conferir resistência à chama aos poliuretanos microcelulares, tendo por base informação disponível na literatura e facultada por fornecedores de aditivos. Assim, foram selecionados vários compostos de base fósforo, nomeadamente 4 revestimentos de base poliuretano (C1, C2, C3 e C4), 3 aditivos inertes sendo 2 compostos orgânicos líquidos (R e K) e um composto inorgânico sólido (F) e um aditivo reativo (E). Em síntese, foi estudada a utilização de revestimentos com propriedades de resistência à chama e a incorporação de aditivos inertes e reativos (estes últimos incorporados por reação química) na formulação base selecionada.

Relativamente aos testes com os revestimentos de base poliuretano, verificou-se que o que conduziu a melhores resultados foi o C3. A sua aplicação resultou em materiais com propriedades de resistência à chama e resistência à flexão (ensaio de flexão de Ross) adequada à sua utilização em solados para calçado. Para os aditivos não reativos a melhor solução correspondeu à utilização do aditivo inerte F incorporado num teor equivalente a 5% de fósforo. Adicionalmente, o uso do aditivo reativo selecionado (E) não conduziu a materiais viáveis para a aplicação visada.

Face aos resultados obtidos, foram produzidos dois protótipos: uma bota contendo uma sola de poliuretano microcelular revestido com C3 (Protótipo A) e outra contendo uma sola de poliuretano microcelular aditivada com o aditivo inerte F num teor de 5% de fósforo (Protótipo B). As botas produzidas foram testadas quanto à resistência à chama em diferentes pontos da sola, tendo-se verificado que o uso do aditivo F nas condições fixadas nos testes laboratoriais originou materiais com propriedades de resistência à chama de acordo com as especificações da norma EN 15090:2012, portanto adequado para a produção de solados para calçado de bombeiro.

4.6 Referências

- Andersson, A., Magnusson, A., Troedsson, S., Lundmark, S., Maurer, F.H.J., 2008. Intumescent Foams—A Novel Flame Retardant System for Flexible Polyurethane Foams. *Journal of Applied Polymer Science*. 109, 2269-2274.
- Andrew, G.D., Clift, S.M., Tobias, J.D., Johnson, G.L., Kim, M.-S., 1999. Additives for Improved Processing of Microcellular Polyurethane Shoe Sole Systems. *Cellular Polymers* 18, 403-422.
- Bikiaris, D., 2011. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers. *Thermochimica. Acta* 523, 25-45.
- Bolcu, C., Borcan, F., Nutiu, R., 2008. A Polyurethane's application for the shoes' industry. *Annals West University of Timisoara, Series Chemistry* 17, 43-48.
- Bourbigot, S., Le Bras, M., Duquesne, S., Rochery, M., 2004. Recent advances for intumescent polymers. *Macromolecular Materials and Engineering* 289, 499-511.
- Chao, C. Y.H., Wang, J.H., 2001. Comparison of the Thermal Decomposition Behavior of a Non-Fire Retarded and a Fire Retarded Flexible Polyurethane Foam with Phosphorus and Brominated Additives. *Journal of Fire Science* 19, 137-156.
- Chattopadhyay, D.K., Webster, D.C., 2009. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer. Science*. 34, 1068-1133.
- Chen, M.J., Chen, C.R., Tan, Y., Huang, J.Q., Wang, X.L., Chen, L., Wang, Y.Z., 2014. Inherently flame-retardant flexible polyurethane foam with low content of phosphorus-containing cross-linking agent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 53, 1160-1171.
- Dittrich, B., Wartig, K.A., Hofmann, D., Mülhaupt, R., Scharrel, B., 2013. Flame retardancy through carbon nanomaterials: Carbon black, multiwall nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene. *Polymer Degradation Stability* 98, 1495-1505.
- Duquesne, S., Bras, M. Le, Bourbigot, S., Delobel, R., Camino, G., Eling, B., Lindsay, C., Roels, T., Vezin, H., 2001. Mechanism of fire retardancy of polyurethanes using ammonium polyphosphate. *Journal of Applied Polymer Science* 82, 3262-3274.

El Khatib, W., Youssef, B., Bunel, C., Mortaigne, B., 2003. Fireproofing of polyurethane elastomers by reactive organophosphonates. *Polymer International* 52, 146-152.

Hamdani, S., Longuet, C., Perrin, D., Lopez-cuesta, J.M., Ganachaud, F., 2009. Flame retardancy of silicone-based materials. *Polymer Degradation Stability* 94, 465-495.

Hepburn, C., 1992. *Polyurethane Elastomers*, Elsevier Science Publishers, New York. pp 29-50.

Herrera, M., Matuschek, G., Kettrup, A., 2002. Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI. *Polymer Degradation Stability* 78, 323-331.

Hornsby, P.R., 2007. The Application of Fire-Retardant Fillers for Use in Textile Barrier Materials, in: Duquesne, S., Magniez, C., Camino, G. (Eds.), *Multifunctional Barriers for Flexible Structure*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 3-22.

Hull, T.R., Witkowski, A., Hollingbery, L., 2011. Fire retardant action of mineral fillers. *Polymer Degradation Stability* 96, 1462-1469.

Irvine, D.J., McCluskey, J.A., Robinson, I.M., 2000. Fire hazards and some common polymers. *Polymer Degradation Stability* 67, 383-396.

Janssens, M., 2012, Fundamentals of Fire Testing and What Tests Measure, in: *Fire Retardancy of polymeric materials*, Wilkie, C., Morgan, A. (Eds), Taylor and Francis, CRC Press, Boca Raton, pp.

Jimenez, M., Duquesne, S., Bourbigot, S., 2006. Intumescent fire protective coating: Toward a better understanding of their mechanism of action. *Thermochimica Acta* 449, 16-26.

Joseph, P., Tretsiakova-McNally, S., 2012. Mechanistic Aspects of Flame Retardation by Phosphorus-Containing Groups in Some Chain Growth Polymers, in: *Fire and Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science*, Morgan, A., Wilkie, C., Nelson, G., (Eds), ACS Symposium Series, Washington, pp.37-50.

Kashiwagi, T., Shields, J.R., Harris, R.H., Davis, R.D., 2003. Flame-retardant mechanism of silica: Effects of resin molecular weight. *Journal Applied Polymer Science* 87, 1541-1553.

König, A., Fehrenbacher, U., Hirth, T., Kroke, E., 2008. Flexible Polyurethane Foam with the Flame-retardant Melamine. *Journal of Cellular Plastics* 44, 469-480.

König, A., Kroke, E., 2011. Methyl-DOPO-a new flame retardant for flexible polyurethane foam. *Polymer Advanced Technology* 22, 5-13.

Korodi, T., Marcu, N., 1983. Effect of chemical composition on tensile strength and elongation at break of poly (ethylene-butylene adipate) based systems. *Polymer* 24, 1321-1326.

Korodi, T., Marcu, N., Tirnaveanu, A.I., 1984. Polyurethane microcellular elastomers: 2. Effect of chain extender on the mechanical properties. *Polymer* 25, 1211-1213.

Kowalska, M., Kaps, R., Wolf, O., 2015. EU Ecolabel criteria for Footwear Final Technical Report. Joint Research Center, European Comission.

Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.M., Dubois, P., 2009. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering* 63, 100-125.

Levchik, S. V., Weil, E.D., 2006. A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants. *Journal of Fire Science* 24, 345-364.

Levchik, S. V., Weil, E.D., 2004. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes - A review of the recent literature. *Polymer International* 53, 1585-1610.

Lewin, M., 2006. Reflections on migration of clay and structural changes in nanocomposites. *Polymer for Advanced Techology* 17, 758-763.

Liang, S., Neisius, N.M., Gaan, S., 2013. Recent developments in flame retardant polymeric coatings. *Progress Organic Coatings* 76, 1642-1665.

Modesti, M., Lorenzetti, A., 2002a. Halogen-free flame retardants for polymeric foams. *Polymer Degradation Stability* 78, 167-173.

Modesti, M., Lorenzetti, A., 2002b. Flame retardancy of polyisocyanurate-polyurethane foams: Use of different charring agents. *Polymer Degradation Stability* 78, 341-347.

Modesti, M., Lorenzetti, A., Simioni, F., Camino, G., 2002. Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate-polyurethane foams. *Polymer*

Degradation Stability 77, 195-202.

Norouzi, M., Zare, Y., Kiany, P., 2015. Nanoparticles as Effective Flame Retardants for Natural and Synthetic Textile Polymers: Application, Mechanism, and Optimization. *Polymer Reviews* 55, 531-560.

Pacheco, M.F.M., Bianchi, O., Fiorio, R., Zattera, A.J., Zeni, M., Giovanela, M., Crespo, J.S., 2009. Thermal, Chemical, and Morphological Characterization of Microcellular Polyurethane Elastomers. *Journal of Elastomers and Plastics* 41, 323-338.

Papaspyrides, C.D., Kiliaris, P., 2014. Polymers on Fire, in: *Polymer Green Flame Retardants*, Papaspyrides, C.D., Kiliaris (Eds), Elsevier B.V. Amesterdão, pp.1-43.

Park, H., Youn, J.A.E.R., 1995. Study on Reaction Injection Molding Polyurethane Microcellular Foam. *Polymer Engineering and Science* 35, 1899-1906.

Rakotomalala, M., Wagner, S., Doring, M., 2010. Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications. *Materials* 3, 4300-4327.

Schartel, B., 2010. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms-old hat or a starting point for future development? *Materials* 3, 4710-4745.

Shi, L., Li, Z.-M., Yang, M.-B., Yin, B., Zhou, Q.-M., Tian, C.-R., Wang, J.-H., 2005. Expandable Graphite For Halogen-Free Flame-Retardant of High-Density Rigid Polyurethane Foams. *Polymer Plastics Technology and Engineering* 44, 1323-1337.

Silva, R.J.A.M., 2010, *Modificação e caracterização de vulcanizados de borracha para diferentes aplicação sem solados para calçado*, Tese de doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

Singh, H., Jain, A.K., 2009. Ignition, Combustion, Toxicity, and Fire Retardancy of Polyurethane Foams: A Comprehensive Review. *Journal of Applied Polymer Science*. 111, 1115-1143.

Standard EN 15090:2012 - Footwear for Firefighters. European Committee For Standardization

Tang, Z., Maroto-Valer, M.M., Andrésen, J.M., Miller, J.W., Listemann, M.L., McDaniel, P.L., Morita, D.K., Furlan, W.R., 2002. Thermal degradation behavior of rigid

polyurethane foams prepared with different fire retardant concentrations and blowing agents. *Polymer* 43, 6471-6479.

Thirumal, M., Khastgir, D., Nando, G.B., Naik, Y.P., Singha, N.K., 2010. Halogen-free flame retardant PUF: Effect of melamine compounds on mechanical, thermal and flame retardant properties. *Polymer Degradation Stability* 95, 1138-1145.

van der Veen, I., de Boer, J., 2012. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* 88, 1119-1153.

Wang, J., Chen, Y., 2005. Flame-retardant mechanism resulting from an intumescent system. *Journal of Fire Science* 23, 55-74.

Weil, E.D., Levchik, S. V., 2004. Commercial Flame Retardancy of Polyurethanes. *Journal of Fire Science* 22, 183-210.

Younes, U., E., Baily, D.M., Carpenter, C.R., 2012. Carbon dioxide blown low density, flexible microcellular polyurethane elastomers. USP 8178591B2.

Youssef, B., Mortaigne, B., Soulard, M., Saiter, J.M., 2007. Fireproofing of polyurethane by organophosphonates: Study of degradation by simultaneously TG/DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 90, 489-494.

Zhang, Y., Xia, Z., Huang, H., Chen, H., 2009. Thermal degradation of polyurethane based on IPDI. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 84, 89-94.

5 Adesivos de base aquosa de poliuretano-ureia isentos de compostos orgânicos voláteis e co-solventes

Este capítulo está focado no desenvolvimento de adesivos de base aquosa de poliuretano-ureia. Numa primeira etapa procedeu-se à análise do processo tradicional do pré-polímero, dado a sua representatividade a nível industrial, tendo sido realizados estudos ao nível da formação do pré-polímero, etapas de inversão de fases e extensão de cadeia. Numa segunda fase, e com base no conhecimento gerado, é proposto um processo NMP-free, em conformidade com a legislação em vigor. O desenvolvimento deste processo foi feito por adaptação do processo tradicional do pré-polímero tendo sido designado por processo modificado do pré-polímero. A eliminação da NMP foi conseguida pela pré-neutralização do emulsionante, permitindo a sua substituição por acetona. Desta forma passou a introduzir-se um solvente de fácil remoção no produto final com um conteúdo relativamente baixo (200 ml/kg de pré-polímero), mesmo em comparação com o processo da acetona patenteado pela Bayer. Adicionalmente, a acetona tem um papel coadjuvante na diminuição da viscosidade proporcionando uma maior facilidade na etapa de inversão de fases. Os testes efetuados mostraram que este novo processo tem uma boa reprodutibilidade, gera produtos com propriedades compatíveis com os produtos industriais análogos, para além de cumprir as restrições legais no que respeita ao uso de co-solventes e catalisadores.

5.1 Revisão da legislação e enquadramento do problema

Nas últimas décadas, as dispersões aquosas de poliuretano-ureia (PUD) desenvolveram uma reputação sólida no campo das aplicações de elevada performance, em particular na área dos adesivos e revestimentos. As PUD têm uma boa capacidade de formação de filme a baixas temperaturas, o qual apresenta, por sua vez, propriedades excelentes, nomeadamente boa resistência química, elevada elasticidade e boa adesão a uma vasta gama de substratos. A importância atribuída a este tipo de produtos é refletida pelo número significativo de patentes, dado que desde 1990 até ao presente foram registadas mais de 1300. Algumas focam o desenvolvimento dos processos de síntese, mas a maioria está relacionada com a formulação do produto final, o que atesta a versatilidade destes produtos numa vasta gama de aplicações. No que respeita ao número de artigos científicos publicados no mesmo período, a pesquisa efetuada na *Web of Science*, utilizando as palavras-chave “water based polyurethane dispersion”, originou 361 resultados, sendo perceptível um aumento do número de publicações nos últimos anos.

Nos últimos anos, a União Europeia tem dedicado esforços que visam a redução da emissão de substâncias tóxicas e poluentes para a atmosfera, o que obrigou ao incremento da sustentabilidade dos processos produtivos e à melhoria das condições de trabalho (Barni e Levi, 2003). Neste contexto, a *European Chemicals Agency* (ECHA) procedeu à avaliação da toxicidade de várias substâncias químicas, o que resultou na recomendação da alteração das suas classificações (ECHA, 2016). Estas alterações originaram a limitação, ou até proibição, do uso destas substâncias na produção de preparações, misturas químicas e nos produtos finais. Estas imposições legais tiveram impacto na indústria das PUD, dado que algumas das matérias-primas tradicionalmente utilizadas na sua produção estão atualmente sujeitas a fortes restrições, como é o caso do co-solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) (European Commission, 2008a) e do catalisador dilaurato de dibutilestanho (DBTDL) (European Commission, 2010).

No que respeita à produção industrial das PUD, esta segue principalmente dois processos: processo da acetona (desenvolvido pela empresa Bayer AG) e o processo do pré-polímero (desenvolvido como uma alternativa ao patenteado processo da acetona). A Figura 5.1 apresenta de uma forma esquemática estes dois processos, colocando em evidência as suas principais diferenças e semelhanças. De uma forma geral, os processos de produção de PUD são constituídos por três etapas principais (Dieterich, 1981; Hourston et al., 1999; Kim, 1996):

- A. Síntese de um pré-polímero terminado em grupos NCO;
- B. Dispersão do pré-polímero em água;
- C. Extensão de cadeia.

Dependendo do processo, a etapa de extensão de cadeia pode ocorrer simultaneamente com a síntese do pré-polímero (i.e. antes da etapa de dispersão do pré-polímero em água, portanto em meio homogéneo) ou após a dispersão do pré-polímero em água (i.e. em meio heterogéneo) (Barni e Levi, 2003; Dieterich 1981; Harjunalanen e Lahtinen, 2003; Hourston et al., 1999; Sardon et al., 2009; Sardon et al., 2011).

Comparativamente com o processo da acetona, a grande vantagem do processo do pré-polímero reside no facto de não utilizar uma quantidade elevada de acetona. As principais desvantagens incluem a utilização de outros co-solventes de difícil remoção que permanecem no produto final. Adicionalmente, a extensão de cadeia é efetuada em meio heterogéneo, isto é, após formação das partículas de poliuretano-ureia. Esta particularidade pode dificultar a etapa de extensão de cadeia no que respeita à reação dos isocianatos localizados no interior das partículas e, consequentemente, a obtenção de polímero de elevada massa molecular (Dieterich, 1981).

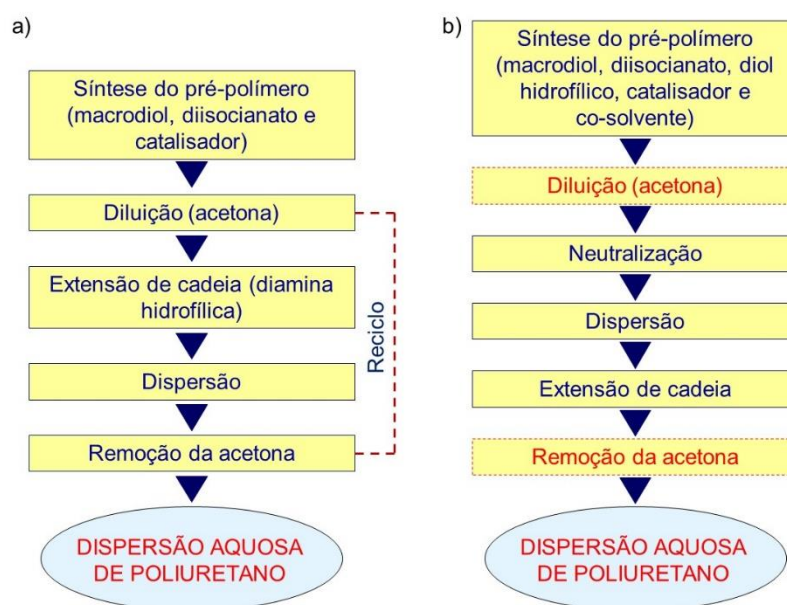


Figura 5.1 Representação esquemática de: a) processo da acetona, b) processo do pré-polímero.

Nos últimos anos, o processo de pré-polímero tem vindo a ser readaptado face aos desenvolvimentos observados na legislação que abrangem restrições de processos e de

matérias-primas e a necessidade de obter um produto final isento de solventes. De acordo com o Regulamento 1272/2008 da Comissão Europeia (EU) (European Commission, 2008a), o solvente NMP é atualmente classificado como carcinogénico, mutagénico e tóxico para a reprodução (CMR). Adicionalmente, as restrições em vigor para o mercado da UE exigem, desde Junho de 2015, que os produtos com teores de NMP superiores a 5% (m/m) sejam rotulados como tóxicos, enquanto que os produtos com uma quantidade inferior a 5% (m/m) devem conter a designação de irritantes. Neste contexto, o conceito “isento de NMP” (*NMP free*) ganhou uma importância expressiva para a indústria das PUD que utilizam o processo do pré-polímero. Este processo utiliza o DMPA como emulsionante interno, composto pouco solúvel na mistura reativa, implicando que a sua incorporação seja feita por dissolução num solvente orgânico, sendo a NMP um dos solventes mais eficientes para o efeito. Contudo, a NMP tem uma temperatura de ebulição elevada (cerca de 200°C), o que dificulta a sua remoção, implicando a permanência no produto final (Gertzmann et al., 2007).

Face a este contexto, as três estratégias mais viáveis para a obtenção de um produto final isento de NMP são (Gertzmann et al., 2007; Lee et al., 2006; Lee et al., 2013):

- (i) Substituição direta da NMP por um solvente equivalente. A seleção deste deve ser efetuada tendo em consideração os seguintes requisitos: o solvente deve ter capacidade para dissolver o DMPA, deve ser inerte relativamente ao isocianato, ser miscível com água, ter odor pouco intenso e ser de baixo custo;
- (ii) Substituição do DMPA por um diol hidrofílico equivalente que apresente maior solubilidade na mistura reacional;
- (iii) Substituição do macrodiol por outro equivalente que contenha grupos iónicos previamente incorporados na sua estrutura molecular.

Substituição direta da NMP: a NMP pode ser substituída diretamente pelo dimetil sulfóxido (DMSO) ou pela N-etil-2-pirrolidona (NEP). O DMSO tem uma grande desvantagem relacionada com o odor forte que resulta da sua decomposição exotérmica na presença de grupos ácido (formação de sulfureto de dimetilo). O NEP foi anunciado comercialmente como uma alternativa óbvia à utilização da NMP. No entanto, este é um produto dispendioso e ainda insuficientemente estudado. Outros substitutos possíveis da NMP são as cetonas, isto é, a acetona ou a metil-etil-cetona (MEK). Estas cetonas têm como vantagem inerente a baixa temperatura de ebulição, o que permite a sua fácil remoção do produto final por destilação sob vácuo (Gertzmann et al., 2006). No entanto,

a solubilidade do DMPA em cetonas requer a utilização de grandes quantidades de solvente ou a utilização de estratégias, como por exemplo a pré-neutralização, para aumentar a sua solubilidade. Como referência, a dissolução de 2.3 g de DMPA requer 100 g de acetona enquanto as mesmas 100 g de NMP são suficientes para solubilizar 41 g de DMPA (Geo Specialty Chemicals, 1999).

Substituição direta do DMPA: esta alternativa consiste na substituição direta do DMPA por um diol hidrofílico equivalente que apresente maior solubilidade na mistura reativa, como é o caso do ácido dimetilol butanóico (DMBA), que surgiu no mercado como resposta a este problema. Comparativamente com o DMPA, o DMBA é mais solúvel em acetona e nos macrodióis usados (Kim et al., 2005; Lee et al., 2013). No entanto, a introdução do DMBA provoca a diminuição da estabilidade hidrolítica da PUD final (Park et al., 2007).

Utilização de um macrodiol com grupos iônicos incorporados: esta estratégia dispensa o uso direto do DMPA (Chen et al., 2000; Gertzmann et al., 2007; Wu e Chen, 2016). Este tipo de macrodióis encontram-se disponíveis no mercado, sendo a gama de poliois DMPA HA da empresa GEO Specialty Chemicals, um exemplo deste tipo de produtos (Geo Specialty Chemicals, 2014). No entanto, existem duas grandes desvantagens inerentes à aplicação desta solução, a viscosidade e o custo elevados deste tipo de produtos.

No que respeita à utilização de solventes alternativos à NMP, nomeadamente a utilização de cetonas, uma das estratégias possíveis consiste no incremento da solubilidade do DMPA mediante a sua pré-neutralização com a trietilamina (formação do derivado sal de trietilamonio) anteriormente à sua introdução na mistura reacional (Gertzmann et al., 2007). Esta alternativa representa uma forma simples de readaptar o processo do pré-polímero, uma vez que não é necessária a introdução de passos adicionais. Através da substituição do DMPA pelo seu sal, a NMP pode ser diretamente substituída pela acetona que devido ao seu ponto de ebulição baixo é removida do produto final, permitindo obter um produto isento de solventes.

Na sequência da necessidade de cumprir as diretivas impostas, algumas empresas disponibilizam PUD baseados em DMPA que cumprem as mais recentes restrições impostas à NMP. Em particular, a empresa Covestro (antiga Bayer Material Science) apresentou no mercado os produtos Bayhydrol™ UH 25 e Bayhydrol™ UH 2342 que contêm um teor de NMP inferior a 5% (m/m). No caso da empresa Alberdingk Boley, esta apresenta a gama de produtos isentos de NMP denominada série U, enquanto a Lubrizol

Corporation produz a PUD isenta de NMP Sancure™ 20041 (Alberdingk Boley, 2016; Covestro, 2016; Lubrizol Corporation, 2016).

Outra questão importante para a indústria das PUD é a alteração da classificação dos catalisadores de base estanho, nomeadamente do dilaurato de dibutilestanho (DBTDL), que passou de "nocivo" para "tóxico". De acordo como o Regulamento da Comissão Europeia Nº 276/2010 (European Commission, 2010), os compostos de base estanho di-substituídos não devem ser utilizados em produtos finais ou misturas, em teores superiores a 0.1% (m/m). O DBTDL tem sido utilizado de forma generalizada dado a sua excelente capacidade catalítica e seletividade superior para a reação de formação do grupo uretano. A alternativa mais direta consiste na utilização de aminas, contudo, as restrições recentemente estabelecidas também impõem limites a estes compostos. Outros substitutos viáveis incluem carboxilatos de zinco e bismuto e complexos de zircónio. Alguns estudos indicam a capacidade dos compostos de zircónio para catalisar a reação hidroxilo-isocianato, no entanto, a utilização específica destes catalisadores na síntese das PUD requer estudos adicionais (Blank et al., 1999; Cakic et al., 2009; Sardon et al., 2009). Além disso, estes compostos apresentam um custo superior, comparativamente com os catalisadores atualmente utilizados.

A Tabela 5.1 apresenta um resumo das principais limitações impostas às matérias-primas utilizadas na produção de PUD. Esta síntese é baseado na lista positiva 21CFR 175.105 da FDA e na diretiva 2008/39/CE (European Commission, 2008b).

Tabela 5.1 Limitações impostas às matérias-primas utilizadas na produção de PUD de acordo com a diretiva 2008/39/CE (European Commission, 2008b) e com a lista positiva da FDA 21CFR 175.105 (FDA, 2016).

Matéria-prima		Diretiva 2008/39/CE	FDA
Diisocianato	Diisocianato de isoforona (IPDI)	QM(T)=1 mg/kg (NCO livre)	21CFR 175.105 21CFR 176.170 ^(a) 21CFR 175.105 ^(b)
	Diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI)		
	Diisocianato de 4,4'-metilenobisciclohexilo (HMDI)		
Poliol	Policaprolactona (PCL)	Sem limitações	21CFR 175.105
	Polipropileno glicol (PPG)		
	Polietileno glicol (PEG)		
	Politetrametileno éter glicol (PTMG)		
Catalisador	Dilaurato de dibutilestanho (DBTDL)	NR	NR
	Octoato de estanho (OE)		21CFR 175.105
Emulsionante Interno	Ácido Dimetilol propiónico (DMPA)	QM(A)=0.05 mg/6 dm ² (DMPA livre)	21CFR 175.105
	Ácido Dimetilol butanóico (DMBA)	NR	21CFR 175.105
Agente Neutralização	Trietilamina (TEA)	NR	21CFR 175.105
Extensor de Cadeia	Etileno diamina (EDA)	LME=12 mg/kg	21CFR 175.105
	Hidrazina mono hidratada (HYD)	NR	NR
	Dietileno triamina (DETA)	LME=5 mg/kg	21CFR 175.105
Co-Solvente	Acetona	Sem limitações	21CFR 175.105
	N-metil-2-pirrolidona (NMP)	NR	NR
	N-etil-2-pirrolidona (NEP)		
	Dimetil sulfóxido (DMSO)		

NR - não referido; QM(T) - quantidade máxima total; QM(A) - quantidade máxima permitida, LME - limite de migração específico.

^{a)}Lista positiva da FDA onde as PUD são referidas como poliuretanos aniônicos.

^{b)}Lista positiva da FDA onde as PUD são referidas como resinas de base poliuretano.

5.2 Síntese de dispersões aquosas de poliuretano-ureia

5.2.1 Descrição geral dos principais processos de síntese

A maioria dos polímeros sintéticos, incluindo os poliuretanos, não são solúveis ou compatíveis com água. A compatibilização com água, nomeadamente no caso dos poliuretanos, passa pela modificação da sua cadeia molecular através da incorporação, por reação química, de grupos hidrofílicos que permitam a sua posterior dispersão em meio aquoso. Desta forma, a cadeia molecular será constituída por segmentos hidrofóbicos com pontos hidrofílicos distribuídos. Os agentes capazes de introduzir na cadeia grupos hidrofílicos (p. ex. grupos iónicos) são designados por emulsionantes internos dado que ficam incorporados na cadeia molecular. No caso dos emulsionantes internos com grupos iónicos, após incorporação segue-se a fase de ativação por neutralização ou quaternização para formar sais compatíveis com a água. Para

diferenciar este tipo de poliuretanos, estes designam-se geralmente como poliuretanos iónicos ou apenas por ionómeros (Dieterich, 1981; Kim, 1996).

Os adesivos de base aquosa poliuretano-ureia, ou dispersões aquosas de poliuretano, são definidos como um sistema coloidal binário no qual as partículas estão dispersas num meio aquoso contínuo. São formados por partículas esféricas de diâmetro inferior a 5 µm estabilizadas em água. Estas partículas são constituídas por cadeias lineares de poliuretano e/ou poliuretano-ureia de elevada massa molecular (Kim, 1996). A performance das PUD como adesivo pode ser melhorada através da introdução de uma ligeira reticulação química que pode ser feita à custa do uso de monómeros tri-funcionais ou favorecendo as reações secundárias do grupo isocianato conducentes a reticulação química.

Os adesivos de base aquosa apresentam diversas vantagens quando comparados com os análogos em base solvente:

- Reduzem o risco de incêndio, explosão e toxicidade já que se elimina o uso de solventes orgânicos;
- Apresentam boa compatibilidade com diversos tipos de aditivos;
- Formam sistemas com viscosidade independente da massa molecular. Mais, é possível ajustar a viscosidade introduzindo espessantes;
- Possuem excelentes propriedades físicas: boa elasticidade, resistência mecânica, etc;
- Possuem temperaturas de formação de filme baixas dispensando a adição de plastificantes externos;
- Aderem facilmente a metais e plásticos;
- Geram forças coesivas elevadas;
- Formam filmes finos e flexíveis com elevada elasticidade;

As principais desvantagens relacionam-se com a necessidade de investimento em equipamento resistente à corrosão e numa secagem com tempo e consumo de energia superiores (a água tem capacidade calorífica e calor latente de vaporização elevados). O tempo e custos de secagem podem ser minimizados produzindo PUD com teor de sólidos elevado (35-45%), comparativamente com as dispersões de base solvente (15-20%) (Gomes. 2000).

As PUD são sistemas versáteis, uma vez que através da seleção das matérias-primas é possível controlar propriedades tais como: dureza, flexibilidade, pegajosidade (*tack*),

rigidez, tamanho de partícula, estabilidade ao longo do tempo de armazenamento, teor de sólidos, viscosidade, entre outros (Dieterich, 1981). Existem diversos estudos disponíveis na literatura que focam o processo de produção das PUD. A grande maioria incide sobre aspetos de síntese e caracterização de dispersões produzidas a partir de diferentes monómeros (Coutinho et al., 2002; Garcia-Pacios et al., 2011; Hourston et al., 1997; Lahtinen et al., 2003; Subramani et al., 2004; Jang et al., 2002) e vocacionadas para aplicação como adesivos (Delpech e Coutinho, 2000; Kwak et al., 2004; Pérez-Limiñana et al., 2005). Outros estudos focam o efeito do tipo de emulsionante interno utilizado, dado a relevância que este desempenha na estabilização das partículas dispersas e consequentemente nas propriedades finais do produto (Hourston et al., 1999; Kim et al., 2005; Kwak et al., 2003; Kwak et al., 2004; Lee et al., 2006; Park et al., 2007; Son et al., 1998; Sundar et al., 2004).

A síntese de PUD pode ser efetuada de acordo com vários processos, sendo os mais conhecidos ao nível da aplicação industrial, o processo da acetona e o processo do pré-polímero (Barni e Levi, 2003). Existem ainda o processo da dispersão do fundido (*melt dispersion*) e o processo cetamina/cetazina. Estes quatro processos são os referidos com mais frequência na literatura (Dieterich, 1981; Kim, 1996; Pérez-Limiñana et al., 2005).

O processo da acetona (Figura 5.2) é o processo com maior importância a nível industrial sendo, ainda hoje, um dos mais implementados. Numa primeira etapa é produzido o pré-polímero terminado em grupos NCO. De seguida é adicionado o extensor de cadeia que contém grupos iónicos em solução de acetona. Alternativamente à acetona, o tetra-hidrofurano (THF) ou a metil-etil-cetona (MEK) também são frequentemente utilizados. A utilização do solvente tem como principal objetivo dissolver o emulsionante interno e o extensor de cadeia. No caso do processo da acetona um único reagente, o ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico, assume os dois papeis. Na etapa seguinte (inversão de fases), sob agitação, é adicionada água à mistura do polímero em acetona (que assume um papel importante também no controlo da viscosidade) obtendo-se a dispersão do polímero em água (Dieterich, 1981; Kim, 1996). Após remoção da acetona por destilação, obtém-se uma dispersão aquosa de poliuretano-ureia de elevado peso molecular isenta solvente.

A utilização deste processo minimiza algumas restrições processuais, nomeadamente, a extensão de cadeia e a etapa de dispersão são realizadas com o polímero em solução, resultando num processo de elevada reprodutibilidade e em produtos de excelente qualidade. Tem como principal desvantagem o facto de exigir a destilação de grandes

quantidades de solvente. Este facto traduz-se em desvantagens ao nível energético, económico e ambiental (Kim, 1996). Ao nível industrial, a multinacional Bayer é detentora da patente do processo (Patente USP6084051) e adicionalmente é produtora do ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico usado no processo, não sendo este comercializado. As empresas que pretendam produzir dispersões por este método têm de conseguir alternativas a este composto.

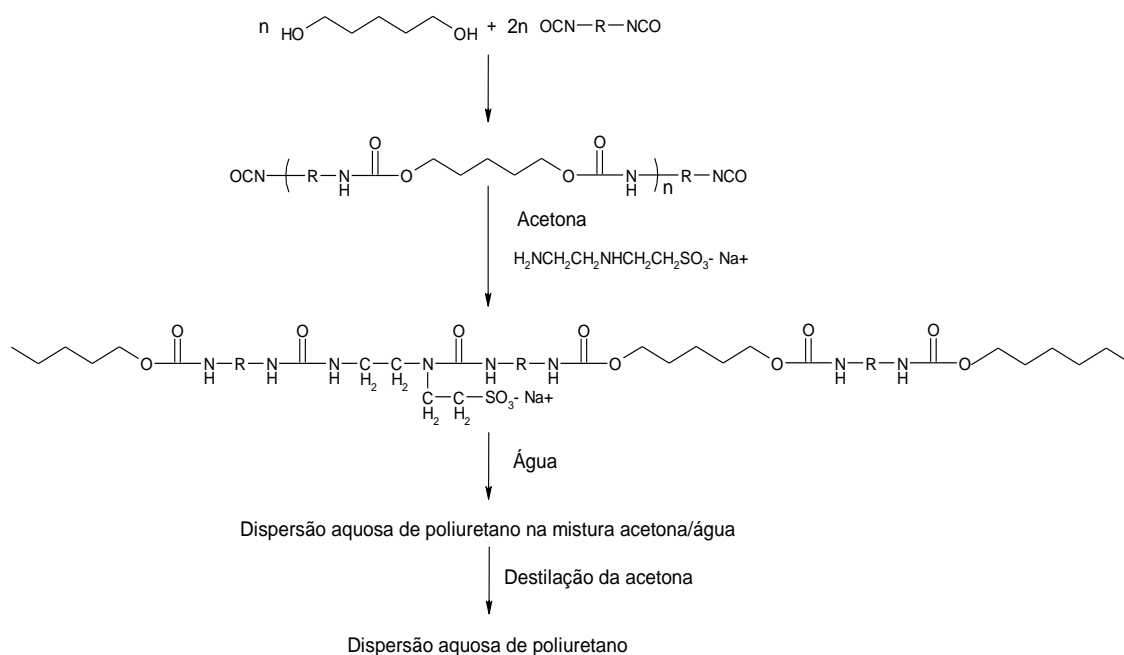


Figura 5.2 Processo da acetona.

O processo do pré-polímero (Figura 5.3) compreende, numa primeira etapa, a formação de um pré-polímero terminado em grupos NCO e contendo grupos hidrofílicos na sua espinha dorsal. Após neutralização dos grupos iónicos procede-se à dispersão do polímero em água, sob agitação forte, seguida da extensão de cadeia. Neste processo, o DMPA (composto usado com emulsionante interno) não é solúvel na mistura reativa e necessita de ser adicionado em solução. Tradicionalmente, a NMP é o composto mais utilizado. A síntese do pré-polímero ocorre tipicamente na gama 70-90°C. Na etapa de neutralização utiliza-se uma amina terciária (triethylamina, TEA) para ativar os sítios iónicos do emulsionante interno. A temperatura utilizada nesta etapa situa-se na gama 30-60°C. Segue-se a inversão de fases, etapa realizada sob agitação forte e onde é adicionada água ao pré-polímero a uma temperatura entre 25-35°C. Após obtenção da dispersão, realiza-se a etapa de extensão de cadeia que visa aumentar a massa

molecular do polímero. O agente de extensão de cadeia pode ser uma diamina ou um diol (Kim, 1996).

Uma elevada viscosidade do pré-polímero na etapa de inversão de fases constitui a principal restrição deste processo. Adicionalmente, a etapa de inversão de fases deve ser realizada a temperaturas suficientemente baixas para minimizar a reação secundária dos grupos NCO terminais e a água. Esta é a principal razão pela qual o processo utiliza isocianatos alifáticos em vez dos aromáticos (mais reativos com a água).

Comparativamente com o processo da acetona, a grande vantagem deste processo reside no facto de não serem utilizadas grandes quantidades de solventes orgânicos. A principal desvantagem reside no facto de a extensão de cadeia ser feita em meio heterogéneo, isto é, após a formação das partículas de poliuretano. Esta particularidade dificulta a etapa de extensão de cadeia (reação dos isocianatos localizados no interior das partículas) e, consequentemente, a obtenção de polímero de elevada massa molecular. Este processo é, a par do processo da acetona, o que tem maior concretização a nível industrial.

Para além dos processos da acetona e do pré-polímero podem referir-se ainda o processo da dispersão do fundido e o da cetamina/cetazina. No processo da dispersão do fundido não se faz a extensão de cadeia com diaminas; o pré-polímero terminado em grupos NCO é colocado na presença de um excesso de amoníaco ou de ureia a temperaturas superiores a 130°C. Nestas condições, formam-se ligações ureia e biureto, consumindo os isocianatos residuais. Este pré-polímero é imediatamente disperso em água sob agitação forte e a temperatura elevada (superior a 100°C). A extensão de cadeia é feita por reação dos grupos terminais amina com o formaldeído formando grupos metil-ol e posteriormente pontes de metileno (Kim, 1996). Este processo apresenta a vantagem de não ser necessário o uso de solventes, mas em contrapartida apresenta como desvantagens as viscosidades elevadas, o facto de as dispersões produzidas poderem apresentar reticulação e baixa massa molecular. Adicionalmente, o formaldeído tem, presentemente, fortes restrições ambientais.

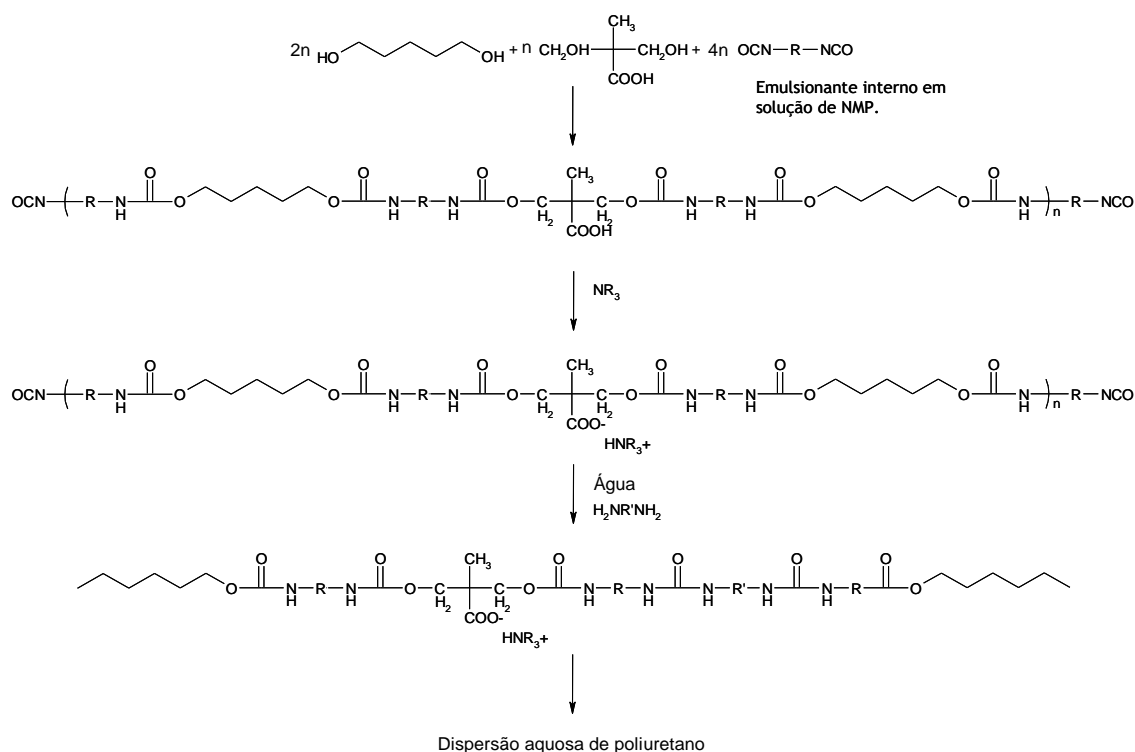


Figura 5.3 Processo do pré-polímero.

O processo da cetamina/cetazina é similar ao processo do pré-polímero, nomeadamente nas primeiras etapas. Este processo inicia-se com a síntese do pré-polímero incorporando os grupos iónicos, seguida da sua neutralização. A extensão de cadeia e dispersão em água são feitas em simultâneo. Este procedimento torna-se viável porque ao pré-polímero terminado em NCO adicionam-se diaminas e hidrazina bloqueadas, isto é, diaminas e hidrazina que reagiram previamente com cetonas para formar cetaminas e cetazinas, respetivamente. As cetamidas e cetazinas funcionam como extensores de cadeia “camuflados”, isto é, durante as condições de síntese do pré-polímero são inertes perante os grupos NCO mas por reação com a água libertam a diamina e a hidrazina originais tornando-se reativas. Desta forma reagem com os grupos NCO terminais livres finalizando a formação da cadeia do poliuretano-ureia (Kim, 1996). O facto da extensão de cadeia e da dispersão ocorrerem simultaneamente provoca aumentos de viscosidade significativos, sendo por isso necessária a adição de solvente para diluição e a utilização de condições de agitação fortes. Este processo está particularmente adaptado à produção de dispersões à base de isocianatos aromáticos.

5.2.2 Matérias-primas

A síntese de adesivos de base aquosa poliuretano-ureia corresponde à síntese de um poliuretano elastomérico dispersável em água. Para tal utilizam-se polióis, diisocianatos e extensores de cadeia. Adicionalmente, o processo necessita também do uso de emulsionante internos, catalisadores e agentes de neutralização. Em alguns processos é também essencial o uso de solventes. A escolha das matérias-primas está relacionada com as propriedades pretendidas para o produto final, a especificidade do processo de síntese, restrições ambientais e legislativas. Seguidamente é feita uma descrição detalhada das matérias-primas utilizadas e das propriedades que cada uma confere ao produto final.

Polióis. As duas famílias de polióis mais utilizados na síntese de adesivos de base aquosa do tipo poliuretano-ureia são de base poliéter (Cakic et al., 2009; Hourston et al., 1997; Park et al., 2007) e poliéster (Harjunalanen e Lahtinen, 2003; Kim et al., 2005; Kwak et al., 2004; Lee et al., 2006; Pérez-Limiñana et al., 2005; Santamaría-Echart et al., 2015). Os poliéteres contêm o grupo funcional éter (-CO-) sendo obtidos através da reação de adição de éteres cíclicos (óxido de etileno, óxido de propileno ou tetra-hidrofurano) na presença de um iniciador (etilenoglicol, propileno glicol, glicerol, entre outros) e de um catalisador, habitualmente uma base forte. Os grupos hidroxilo terminais dos polióis podem ser primários ou secundários (Durrieu, 2002). Na Figura 5.4 estão representadas as estruturas moleculares de alguns poliéteres utilizados na indústria de poliuretanos. As vantagens e desvantagens da sua utilização está descrita na Tabela 5.2.

Os poliésteres são polímeros que contêm a ligação química éster (-COO-). Podem ser produzidos a partir da reação de policondensação (também denominada esterificação) entre ácidos dicarboxílicos e diois. Os grupos hidroxilo terminais podem ser primários ou secundários e as cadeias podem ser lineares ou ramificadas. Os poliésteres produzidos podem ser saturados ou insaturados. Os saturados têm maior durabilidade e são os eleitos para a síntese de PUD (Durrieu, 2002). A grande variedade de matérias-primas disponíveis neste grupo permite uma gama alargada de produtos finais com propriedades diversificadas. Na Figura 5.5 representam-se dois exemplos de poliésteres. As vantagens e desvantagens do seu uso são descritas na Tabela 5.3.

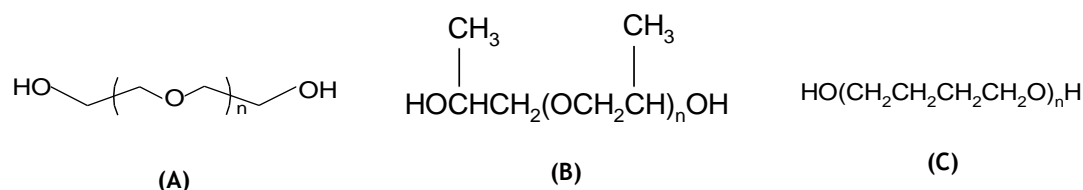


Figura 5.4 Estruturas químicas de: (A) polietileno glicol (PEG), (B) polipropileno glicol (PPG) e (C) politetrametileno éter glicol (PTMG).

Tabela 5.2 Vantagens e desvantagens da utilização dos poliéteres na produção de PUD.

Vantagens	Desvantagens
Baixa viscosidade; Baixo custo; Produtos finais com elevada flexibilidade, resistência à hidrólise, boa resistência química, térmica e microbiana.	Sofrem envelhecimento por ação da luz; Produtos finais com propriedades adesivas e resistência mecânica inferiores.

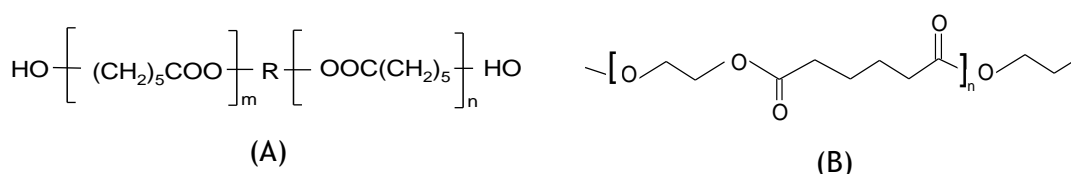


Figura 5.5 Estruturas químicas de: (A) policaprolactona (PCL) e (B) poli(etileno adipato) (PEA).

Tabela 5.3 Vantagens e desvantagens da utilização de poliésteres na produção de PUD.

Vantagens	Desvantagens
Boa estabilidade à luz; Produtos finais com elevada flexibilidade, boas propriedades adesivas e boa resistência química e térmica.	Maior viscosidade (comparativamente com os poliéteres); Estabilidade à hidrólise inferior à dos poliéteres; Custo superior ao dos poliéteres.

Diisocianatos. Os diisocianatos, genericamente referidos apenas como isocianatos, utilizados na síntese de poliuretanos podem ser aromáticos ou alifáticos. Os isocianatos aromáticos contêm o grupo NCO diretamente ligado ao anel aromático. São mais reativos que os alifáticos, têm custo relativamente inferior e consequentemente são os mais consumidos a nível mundial (Magalhães, 2006). Na síntese de PUD são empregues misturados com isocianatos alifáticos (Coutinho et al., 2002) ou então bloqueados após a síntese do pré-polímero (Subramani et al., 2004). Os dois isocianatos aromáticos mais utilizados para o efeito são: o diisocianato de tolueno (TDI) e diisocianato de metileno 4,4'-difenileno (MDI). Na Figura 5.6 estão representadas as estruturas moleculares do

TDI e do MDI. As vantagens e desvantagens da utilização destes isocianatos estão descritas na Tabela 5.4. As desvantagens restringem a sua aplicação na síntese de PUD, dado que, a reatividade com a água e a viscosidade elevada dos produtos obtidos dificultam o processo de síntese.

No caso dos isocianatos alifáticos, o grupo NCO não está diretamente ligado ao anel aromático e por este motivo são menos reativos que os aromáticos. Os mais utilizados na síntese de PUD são o diisocianato de isoforona (IPDI) (Bullermann et al., 2013; Cakic et al., 2009; Cakic et al., 2013; Hourston et al., 1997; Manvi e Jagtap, 2010; Orgilés-Calpena et al., 2012; Santamaría-Echart et al., 2015; Sardon et al., 2009), o diisocianato de m-tetrametilxilileno (TMXDI) (Hourston et al., 1997; Lahtinen e Price, 2002; Lahtinen et al., 2003; Pérez-Limiñana et al., 2005) e o diisocianato de 4,4'-metilenobisciclohexilo (HMDI) (Hourston et al., 1997). Na Figura 5.7 estão representadas as estruturas moleculares do IPDI, TMXDI e HMDI. As vantagens e desvantagens da sua utilização está descrita na Tabela 5.5.

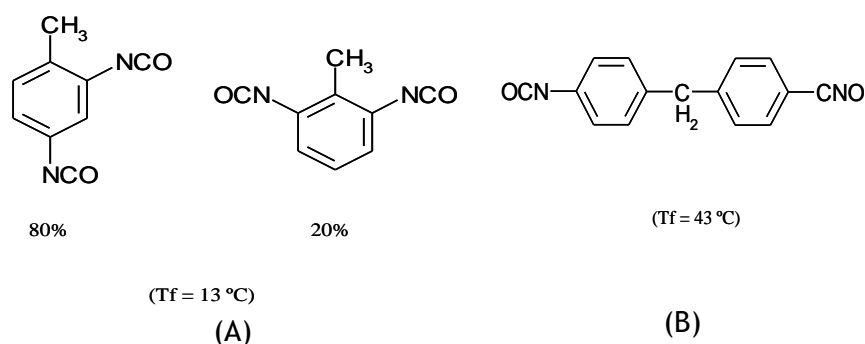


Figura 5.6 Estruturas químicas de: (A) TDI (mistura de isómeros) e (B) MDI

Tabela 5.4 Vantagens e desvantagens da utilização de isocianatos aromáticos na produção de PUD.

Vantagens	Desvantagens
Baixo custo	Muito reativos com água
Muito reativos: não requerem utilização de catalisadores	Originam produtos de elevada viscosidade e que sofrem envelhecimento por ação da luz

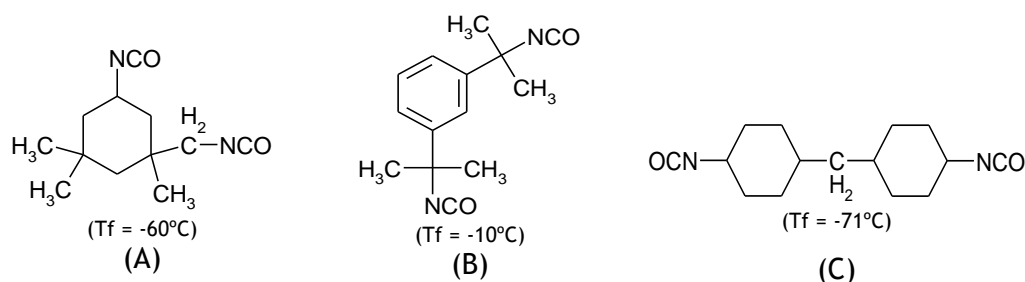


Figura 5.7 Estruturas químicas de: (A) IPDI, (B) TMXDI e (C) HMDI.

Tabela 5.5 Vantagens e desvantagens da utilização de isocianatos alifáticos na produção de PUD.

Vantagens	Desvantagens
Menor reatividade	Requerem utilização de catalisadores
Produtos finais com boa resistência ao envelhecimento por ação da luz	Necessitam de temperaturas de síntese superiores (80 a 100 °C)
Produtos de viscosidade inferior	Custo superior

Agentes de extensão de cadeia. Na produção de PUD, os agentes de extensão de cadeia, também designados por extensores de cadeia, têm como função reagir com os isocianatos residuais promovendo o aumento da massa molecular do poliuretano. Os extensores de cadeia são compostos de cadeia curta, normalmente diois (1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol) (Kim et al., 2005; Orgilés-Calpena et al., 2012) ou diaminas (1,2-etileno diamina, hidrazina) (Cheong et al., 2002; Delpech e Coutinho, 2000; Jhon et al., 2001; Lahtinen et al., 2003), permitindo obter polímeros predominantemente lineares. Nos casos em que se pretende obter alguma reticulação utilizam-se compostos tri ou poli-funcionais, como por exemplo, dietileno triamina. Se o extensor de cadeia for um diol formam-se grupos uretano, se for uma diamina formam-se grupos ureia obtendo-se, neste último caso, um poliuretano-ureia. A utilização de diaminas na síntese de PUD é mais usual devido à sua elevada reatividade com o grupo NCO, o que permite realizar a extensão de cadeia em meio aquoso. Os diois, por sua vez, são utilizados em processos de síntese em que a extensão de cadeia é feita antes da etapa de dispersão em água, de forma a evitar a competição entre os grupos OH do extensor e a água (Jang et al., 2002). O extensor de cadeia forma parte dos segmentos rígidos da cadeia polimérica, tendo por isso influência ao nível das propriedades finais.

Emulsionantes internos. Os emulsionantes internos são incorporados por reação química na cadeia do pré-polímero possibilitando a sua dispersão em água. A concentração de emulsionante no polímero influencia, para além das propriedades da dispersão final, o processo de dispersão em água. Para concentrações elevadas, o polímero pode adquirir

propriedades de solubilidade total e para baixas concentrações pode considerar-se apenas dispersável (Dieterich, 1981). Os grupos hidrofílicos dos emulsionantes podem ser de natureza iônica ou não iônica (Figura 5.8). No primeiro caso podem ainda subdividir-se em aniônicos e catiônicos. A estabilidade das dispersões baseadas em emulsionantes iônicos é justificada pela repulsão eletrostática entre as partículas. A repulsão eletrostática tem origem nos grupos iônicos que formam a membrana elétrica dupla na superfície das partículas. No caso dos emulsionantes internos não iônicos, as partículas são estabilizadas por segmentos de cadeia hidrofílicos. Os emulsionantes internos aniônicos são estruturalmente mais apropriados para a síntese de PUD, dado que conferem maior estabilidade à dispersão, o que justifica a sua vasta utilização nos produtos disponíveis no mercado. A escolha do emulsionante interno é feita de acordo com os requisitos da aplicação final, uma vez que, o grupo iônico predominante afeta várias propriedades (estabilidade da formulação, adesão, absorção de água e a estabilidade eletrolítica) (Hourston et al., 1997).

De acordo com a literatura, os emulsionantes internos aniônicos mais utilizados são compostos que originam grupos carboxilato ou sulfonato (Harjunalanen e Lahtinen, 2003; Nanda e Wicks, 2006; Son et al., 1998). Os mais referidos são o DMPA (Bullermann et al., 2013; Hourston et al., 1999; Kwak et al., 2004; Manvi e Jagtap, 2010; Nanda e Wicks, 2006; Pérez-Limiñana et al., 2005; Santamaría-Echart et al., 2015) e o ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfônico (AAS) (Dieterich, 1981; Markusch e Tirpak, 1990). O DMBA é também utilizado em alguns estudos (Gertzmann et al., 2007; Kim et al., 2005; Lee et al., 2012). Na Figura 5.9 estão representadas as estruturas moleculares do DMPA, DMBA e AAS. Relativamente ao DMBA, o DMPA apresenta a grande vantagem de o grupo COOH estar localizado numa posição estereoquímica que favorece a sua proteção, impedindo a reação deste com os grupos isocianato. A dispersão em água é feita após a ativação dos grupos iônicos por neutralização com uma amina. Existem alguns estudos que comparam a influência do DMPA e AAS nas propriedades finais das PUD (Markusch e Tirpak, 1990). Os resultados indicam que as PUD que contêm AAS têm maior estabilidade eletrolítica, enquanto as PUD à base de DMPA produzem filmes com dureza e resistência mecânica superiores.

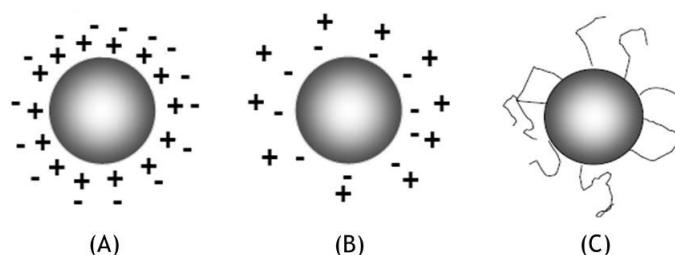


Figura 5.8 Partículas estabilizadas por emulsionantes internos: (A) aniônico, (B) catiônico e (C) não iônico.

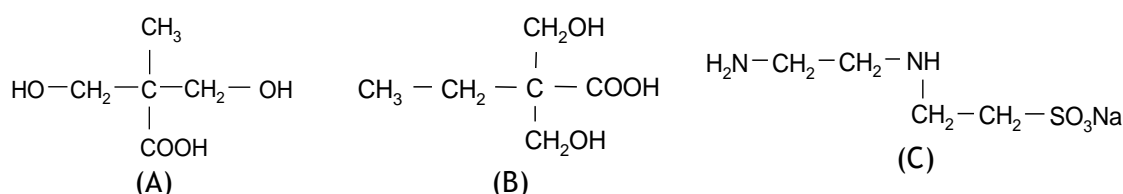


Figura 5.9 Estruturas químicas de: (A) DMPA, (B) DMBA e (C) AAS.

Os emulsionantes internos catiônicos funcionam de forma semelhante aos emulsionantes aniônicos sendo, contudo, pouco utilizados e referidos na literatura (Kim et al., 2005; Sundar et al., 2004). Em geral, este tipo de emulsionantes contém grupos amina terciários. Os grupos amina são convertidos em catiões por adição de ácidos fortes (protonação) ou agentes alquilantes (quaternização) (Pérez-Limiñana et al., 2005; Sundar et al., 2004). Os compostos mais utilizados como emulsionantes internos catiônicos são a N-metil dietanolamina (NMDEA) e a trietanolamina (TETHA). Na Figura 5.10 estão representadas as estruturas moleculares da NMDEA e TETHA.

O emulsionante interno não iônico mais utilizado na síntese de PUD é o poli(oxietileno) (Figura 5.11) (Pérez-Limiñana et al., 2005). Comparativamente com os emulsionantes iônicos, este emulsionante necessita de ser incorporado num teor elevado de forma a garantir uma dispersão estável. Contudo, quanto maior for a quantidade de poli(oxietileno) presente na cadeia molecular, maior é suscetibilidade do filme à presença de água (Kim, 1996).

Na Tabela 5.6 estão resumidas as vantagens e desvantagens da utilização dos emulsionantes iônicos (aniônicos e catiônicos) e não iônicos.

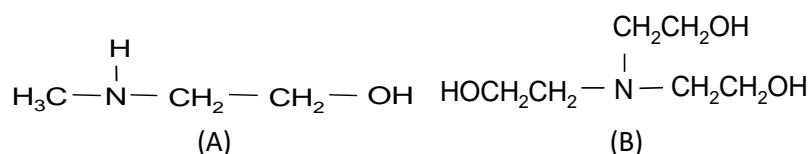


Figura 5.10 Estruturas químicas de: (A) NMDEA e (B) TETHA.

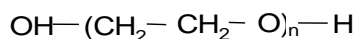


Figura 5.11 Estrutura química do poli(oxietileno).

Catalisadores. Os catalisadores mais utilizados na síntese de PUD são principalmente de dois tipos: complexos organometálicos (de estanho, bismuto, mercúrio, ferro e cobalto) e aminas terciárias (triethylamina e trietilenodiamina, por exemplo). No caso da produção de PUD, para além da atividade catalítica, a seletividade é uma característica importante. Por exemplo, na etapa de adição de água ao pré-polímero, o qual tem isocianatos por reagir, interessa minimizar a reação com a água. Não obstante a elevada atividade catalítica das aminas terciárias, os complexos organometálicos, nomeadamente os compostos de estanho são os mais utilizados. Estes últimos favorecem a reação entre o isocianato e o hidroxilo dos poliois, enquanto as aminas terciárias catalisam tanto a reação do isocianato com o grupo hidroxilo do poliálcool como com a água. De entre os catalisadores de base estanho, o que tem tido maior utilização e o mais referido na literatura é o dilaurato de dibutilestanho (DBTDL) (Cakic et al., 2013; Lijie et al., 2015; Santamaría-Echart et al., 2015; Santamaria-Echart et al., 2016). Contudo, com as restrições impostas pelo regulamento 276/2010 da Comissão Europeia, que refere que “os compostos de dibutil estanho (DBT) para preparações e artigos destinados a serem fornecidos ao público, não podem estar presentes numa concentração equivalente de estanho di-substituído superior a 0,1 % em peso” (European Commission, 2010), a sua utilização tem vindo a diminuir. De entre os catalisadores disponíveis comercialmente, o octoato de estanho é um substituto viável para o DBTDL; apresenta uma boa seletividade catalítica e é já utilizado com bastante frequência na produção de materiais de base poliuretano.

Tabela 5.6 Vantagens e desvantagens da utilização de emulsionantes iônicos e não iônicos.

Tipo de emulsionante	Vantagens	Desvantagens
Iônico	Confere boa estabilidade química e mecânica (presença de solventes, eletrólitos, agitação forte); Confere boa capacidade de formação do filme; Confere boas propriedades adesivas.	Instabilidade da dispersão, na presença de eletrólitos; Coagulação da dispersão a temperaturas baixas.
Não iônico	Confere boa estabilidade química e mecânica (presença de solventes, eletrólitos, agitação forte); Confere boa estabilidade à dispersão a temperaturas baixas.	Maior suscetibilidade dos filmes à presença de água; Instabilidade da dispersão a temperaturas elevadas; Propriedades adesivas e capacidade de formação de filme inferiores.

Agentes de neutralização. O agente de neutralização a utilizar depende diretamente do tipo de emulsionante interno envolvido (Dieterich, 1981). Na Tabela 5.7 são referidos os de agentes neutralização de acordo com esta relação.

Tabela 5.7 Relação entre os agentes de neutralização e o tipo emulsionante interno.

Emulsionante Interno	Agente de Neutralização
Aniônico	Aminas terciárias: trietilamina; Bases inorgânicas: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio.
Catiônico	Ácidos fortes: ácido clorídrico, ácido fosfórico; Agentes alquilantes: compostos de bromo;

Solventes. Alguns processos de síntese de PUD requerem a adição de um solvente orgânico. Mais concretamente, nos processos da acetona e cetamina/cetazina, a adição de solvente é feita apenas com o objetivo de baixar a viscosidade de modo a facilitar a síntese. No processo do pré-polímero, por sua vez, a adição de solvente é necessária numa primeira etapa, para dissolver o emulsionante interno, permitindo a sua incorporação num meio reacional homogêneo. No entanto, se a viscosidade atingida ao longo deste processo for elevada, é usual adicionar solvente numa etapa posterior para diluição do meio. De uma forma geral, o solvente utilizado deve cumprir os seguintes requisitos:

- Não ser reativo com o isocianato;
- Ter custo relativamente baixo;

- Ser miscível com água;
- Ser isento ou apresentar odor fraco;
- Ter boa capacidade de dissolução do emulsionante interno;
- Ser volátil para poder ser removido no final da síntese.

De entre os solventes apropriados, os mais referidos como sendo adequados para síntese de PUD são os seguintes: acetona, metil-etil-cetona (MEK), tetra-hidrofurano (THF), NMP e dimetilformamida (DMF). O THF e a DMF, embora considerados adequados, são referidos em poucos estudos (Cakic et al., 2013; Santamaría-Echart et al., 2015; Sundar et al., 2004). A nível industrial, os solventes mais utilizados durante as últimas décadas foram a acetona, o MEK e a NMP. A acetona e o MEK apresentam a vantagem de ter um ponto de ebulição baixo possibilitando a sua remoção da dispersão final, levando assim ao cumprimento das restrições relativas à presença e libertação de compostos orgânicos voláteis (COV). Por outro lado, têm como principal desvantagem, a baixa capacidade de dissolução de emulsionantes internos como o DMPA. A NMP tem a grande desvantagem de ter um ponto de ebulição elevado impossibilitando a sua remoção da dispersão final. Não obstante este facto, a NMP continua a ser bastante utilizada no processo do pré-polímero dado a excelente capacidade de dissolução do DMPA. Contudo, dadas as restrições impostas à presença de NMP na dispersão final (desde 2015 as dispersões com teor superior a 5% de NMP são rotuladas como tóxicas), tem-se intensificado o estudo e realização de soluções alternativas de forma a obter dispersões baseadas em DMPA isentas de NMP (*NMP-free*) (European Commission, 2008a).

5.3 Materiais e métodos

5.3.1 Materiais

Para o estudo do processo tradicional do pré-polímero, utilizou-se policaprolactona diol de massa molecular 2000 e 3000 (PCL2000 e PCL3000) fornecida pela empresa Solvay (Bruxelas, Bélgica), diisocianato de isoforona (IPDI) fornecido pela empresa Covestro (Leverkusen, Alemanha), dilaurato de dibutilestanho (DBDTL) e dietileno triamina (DETA) adquiridos à Aldrich (S.Louis, EUA), ácido dimetilol propiónico (DMPA), trietilamina (TEA), hidrazina mono hidratada e 1,4-butanodiol (BD) adquiridos à Fluka (Milwaukee, EUA), n-metil-2-pirrolidona (NMP) comprada à Sigma-Aldrich (S. Louis, EUA), acetona de grau analítico e 1,2-etileno diamina (EDA) adquiridas à Panreac (Barcelona, Espanha).

Para o desenvolvimento do processo modificado do pré-polímero (produção de dispersões isentas de NMP) utilizou-se como poliol o polipropileno glicol de massa molecular 2000 (PPG2000) fornecido pela empresa DOW Chemical Company (Midland, Michigan, EUA) e como catalisador o octoato de estanho adquirido à Aldrich (S. Louis, EUA). Adicionalmente, os restantes reagentes foram selecionados com base na dispersão otimizada no estudo do processo tradicional do pré-polímero (IPDI, DMPA, TEA, acetona e HYD). Para efeitos de comparação utilizou-se também o DBTDL.

Os reagentes utilizados na determinação da conversão dos grupos isocianato (grau analítico) foram os seguintes: n-dibutilamina (DBA) e o indicador azul de bromofenol adquiridos à Riedel-de Haën (Seelze, Alemanha), tolueno comprado à Sigma-Aldrich (S. Louis, EUA) e o 2-propanol adquirido à Panreac (Barcelona, Espanha). Foram ainda utilizados o cloreto de sódio (NaCl) e o tetra-hidrofurano (THF) estabilizado de grau analítico, tendo sido adquiridos à Panreac (Barcelona, Espanha).

5.3.2 Metodologias de caracterização

5.3.2.1 Estudos de formação do pré-polímero por FTIR-ATR

Os ensaios foram realizados num equipamento FTIR *Bomen Model MB104* (Quebec, Canadá), a operar em modo ATR, usando um acessório *Graseby Specac* (Smyrna, USA) equipado com um sistema de aquecimento e controlo de temperatura e com um cristal de silício. Utilizou-se ainda uma purga de azoto na ótica do ATR para minimizar a presença de CO₂ e obter um *background* mais estável. A aquisição e a análise dos dados foram realizadas com recurso ao *software GRAMS/32* (Galatic Industries). O “tempo zero” da reação é considerado o momento da adição do IPDI sendo que o tempo máximo decorrido entre a adição do IPDI e a aquisição do primeiro *scan* é inferior a 1 minuto. A aquisição de dados foi realizada utilizando 3 *scans* por espetro com uma resolução de 4 cm⁻¹, sendo adquiridos um espetro a cada 30 s durante período de 30 minutos. Estas experiências foram realizadas a uma escala de 5 g.

A determinação da conversão foi efetuada com base no registo da diminuição da absorção atribuída ao grupo NCO (2270 cm⁻¹). Esta quantificação é baseada na lei de *Lambert-Beer* tendo-se utilizado na integração da banda absorção do NCO uma linha de base entre 2150 e 2350 cm⁻¹. A conversão de NCO (p_{NCO}) é calculada a partir da Equação (5.1), onde A_{NCO} - área integrada da absorvância e A_{NCO0} - área integrada da absorvância correspondente à concentração inicial de grupos NCO.

$$p = 1 - \frac{A_{\text{NCO}}}{A_{\text{NCO}_0}} \quad (5.1)$$

A metodologia aqui apresentada foi desenvolvida por Barreiro (2000), onde foi feita a demonstração da sua reprodutibilidade.

5.3.2.2 Estudos de formação do pré-polímero por Cromatografia de Exclusão de Tamanho (Size Exclusion Chromatography, SEC)

Este estudo foi realizado utilizando um sistema de SEC constituído por uma bomba de solvente (Varian Pro Star 40), um detetor RI (Varian Star 9040), um computador para aquisição e tratamento de dados (Varian Star Chromatography Workstation (Palo Alto, EUA) e o software Cirrus GPC da *Polymer Laboratories (PL)* (Church Stretton, UK). Utilizou-se um sistema de colunas constituído por uma pré-coluna (PLgel 10 µm Guard) e duas colunas PL Mixed D (PLgel 5 µm 500 Å seguida de PLgel 5 µm 100 Å) instaladas num forno Eldex (Napa, EUA) à temperatura de 30°C. A fase móvel utilizada foi THF estabilizado a um caudal de 1 ml/min. O sistema foi previamente calibrado com padrões de poliestireno *EasiCal* da PL (gama de valores de M_w : 548 - 377400). Para o efeito foram sendo recolhidas amostras do pré-polímero do reator em intervalos de tempo pré-determinados. As amostras de pré-polímero analisadas por SEC foram dissolvidas numa solução de DBA em THF de modo a bloquear os NCOs residuais.

5.3.2.3 Determinação da viscosidade do pré-polímero e dispersões

As viscosidades foram determinadas num viscosímetro Visco Star Fungilab (Barcelona, Espanha) de geometria de cilindros concêntricos equipado com um sistema de aquecimento/refrigeração Electro Temp para controlo da temperatura de trabalho. No caso do pré-polímero as medições foram feitas a 80°C e o *spindle* utilizado foi o TL7 (volume de amostra usado foi de 9.5 ml). No caso das dispersões seguiu-se a norma 12092:2001. A leitura foi realizada à temperatura de 23±0.5°C e o *spindle* usado foi o TL5 (volume de amostra de 8 ml). O procedimento geral é constituído pelas seguintes etapas: (i) aquecer o cilindro do viscosímetro à temperatura de trabalho; (ii) após terminada a reação, recolher uma amostra, colocá-la no cilindro do viscosímetro e aguardar a estabilização da temperatura; (iii) iniciar a medição pelas velocidades de rotação mais baixas. A velocidade adequada é aquela que permite obter valores de %EOS (parâmetro de controlo do viscosímetro) mais próximos dos 95%; (iv) após obter o valor da viscosidade parar o viscosímetro e aguardar que o sistema atinja o estado de repouso. Iniciar nova uma medição imediatamente a seguir. Repetir este processo até que não

exista uma diferença superior a 3% entre duas medições consecutivas; (v) o valor da viscosidade da dispersão resulta da média entre os valores de duas medições consecutivas.

5.3.2.4 Determinação do teor de NCO pelo método da DBA

O teor de grupos isocianato residuais foi determinado com base no procedimento baseado na norma EN 1242:1993 e descrito seguidamente: (i) recolher uma amostra e pesar aproximadamente 2g para um Erlenmeyer com tampa; (ii) adicionar 25 ml de tolueno; (iii) juntar 6.3 ml da solução dibutilamina/tolueno (108 ml DBA+400 ml tolueno); (iv) aquecer e agitar para dissolver (10 minutos); (v) arrefecer à temperatura ambiente; (vi) preparar branco: juntar 25 ml de tolueno e 6.3 ml da solução dibutilamina/tolueno; (vii) adicionar 50 ml de 2-propanol e 0.25 ml de indicador de azul de bromofenol ao branco; (viii) titular o branco com uma solução de HCl 1N até conseguir uma cor amarela persistente; (ix) adicionar 50 ml de 2-propanol e 0.25 ml de indicador à solução que contém a amostra. Titular com HCl 1N. Calcular o teor de NCO expresso em percentagem utilizando a Equação (5.2), onde V_B é o volume de titulante consumido na titulação do branco (ml), V_A é o volume de titulante consumido na titulação da amostra (ml), N_{HCl} é a concentração da solução titulante expressa em Normalidade, m_A é a massa da amostra (g). A conversão de NCO obtida é calculada através da Equação (5.3).

$$NCO(\%) = \frac{(V_B - V_A) \times N_{HCl} \times 4.2}{m_A} \quad (5.2)$$

$$p_{NCO} = \frac{(NCO)_i - (NCO)_f}{(NCO)_i} \quad (5.3)$$

5.3.2.5 Determinação do teor de sólidos da dispersão.

O teor de sólidos foi determinado com base no procedimento descrito na norma EN 827:1996. Em síntese, o procedimento consiste em: (i) adicionar 1g de dispersão a um vidro de relógio previamente tarado e anotar a massa exata (m_i); (ii) introduzir na estufa a 100°C durante 30 minutos; (iii) retirar da estufa e deixar arrefecer no excicador durante 15 minutos; (iv) pesar a massa residual (m_f) e introduzir novamente no excicador; (v) repetir a pesagem em intervalos sucessivos de 30 minutos, até que a diferença entre as massas pesadas não seja superior a 2 mg. Relacionar a massa residual (da última pesagem) com a massa inicial de acordo com a Equação (5.4):

$$\text{Teor de sólidos (\%)} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (5.4)$$

5.3.2.6 Determinação do pH da dispersão

O pH foi medido de acordo com o procedimento descrito na norma EN 1245:1998. Em síntese, introduz-se o eletrodo de pH (WTW, Weilheim, Alemanha) na dispersão, estando esta sob agitação. Aguardar a estabilização do valor do pH e registrar.

5.3.2.7 Determinação da distribuição do tamanho de partícula

A distribuição do tamanho de partícula (em número e volume) foi medida no equipamento Coulter LS230 (Bedfordshire, UK) na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

5.3.2.8 Avaliação da estabilidade das dispersões

As dispersões foram caracterizadas quanto à estabilidade térmica e à presença de eletrólitos. A estabilidade térmica da dispersão foi avaliada com base num procedimento adotado da bibliografia (Wei et al., 1998). Neste teste a amostra da dispersão é sujeita a ciclos de temperatura de duração de 12 horas, alternadamente a 90 e 0°C. No final de cada ciclo avalia-se, visualmente, a ocorrência de alterações no aspeto da dispersão (coagulação e aumento de viscosidade). A estabilidade à presença de eletrólitos foi avaliada com base num procedimento adotado da bibliografia (Pérez-Limiñana et al., 2005). Resumidamente adicionou-se uma solução de NaCl (2 M) à amostra da dispersão diluída com água destilada na proporção de 1:2 (v/v) até ocorrer a coagulação da dispersão, registando o volume de NaCl utilizado. Adicionalmente fez-se a monitorização da estabilidade do produto com o tempo (inspeção visual à presença de depósitos e variações de viscosidade).

5.4 Estudo do processo tradicional do pré-polímero

5.4.1 Processo de síntese e variáveis do processo

Neste ponto descreve-se o processo de produção das dispersões aquosas de poliuretano-ureia de acordo com o processo tradicional do pré-polímero. O processo envolve as seguintes etapas: síntese do pré-polímero, neutralização, dispersão e extensão de cadeia. Para a síntese utilizou-se um reator projetado no LSRE-LCM e apresentado na

Figura 5.12. Este reator apresenta controlo de temperatura e velocidade de agitação e adição controlada de reagentes, assim como a possibilidade de monitorizar o pH.

A formação do pré-polímero inicia-se com a adição do poliálcool de base poliéster (PCL2000) e do DMPA e catalisador (DBTDL) (em solução de NMP) ao reator. Esta mistura é homogeneizada a uma velocidade de agitação de 200 rpm e aquecida à temperatura de reação (80 °C) sob atmosfera de azoto. Seguidamente introduz-se o IPDI (NCO/OH de 5/3) prosseguindo a reação até se atingir a conversão teórica para os NCO (0.60), a qual é monitorizada pelo método da DBA. A síntese do pré-polímero foi feita à escala de 100 g.

Na etapa de neutralização, os grupos ácidos do DMPA são neutralizados com TEA a 30 °C sob agitação a 200 rpm utilizando um grau de neutralização de 100%. No caso da viscosidade do pré-polímero ser elevada, adiciona-se acetona (tipicamente 25 ml).

Após neutralização, a inversão de fases é promovida através da adição de água ao pré-polímero utilizando um caudal controlado, iniciando-se a adição a um caudal de 5 ml/min até se atingir o pico de viscosidade, passando seguidamente para 10 ml/min. O volume total a adicionar deve ser o mínimo possível de forma a maximizar o teor de sólidos. A agitação deve também ser realizada a velocidade controlada. No caso da viscosidade do pré-polímero, após neutralização, continuar elevada faz-se outra adição de acetona (tipicamente 25 ml).

Numa etapa final é feita a extensão de cadeia (tipicamente com diaminas), cujo conteúdo é estabelecido a partir do grau de extensão desejado e calculado com base no valor experimental de grupos NCO residuais no final da síntese do pré-polímero. A amina é adicionada à mistura reacional em solução aquosa (30 °C e caudal controlado), sob agitação (200 rpm) por um período de 2 horas.

Após finalizar a síntese, procede-se à eliminação da acetona num evaporador rotativo (Buchi Rotavapor R114 (Flawil, Suíça)) a 50 °C e 300 mbar, sendo as dispersões produzidas armazenadas para caracterização posterior.



Figura 5.12 Reator de polimerização projetado para a síntese das dispersões aquosas de poliuretano-ureia, (A) vista geral e (B) pormenor da tampa.

5.4.2 Descrição dos estudos efetuados

Todas as sínteses foram realizadas em reator laboratorial, com a exceção dos ensaios por FTIR-ATR. Foram realizados os seguintes estudos:

Estudo da formação do pré-polímero. São apresentados estudos onde é avaliado o efeito da temperatura de síntese (80, 90 e 100 °C) (estudos realizados por FTIR-ATR) e o efeito do teor de DMPA (3.5, 5.0 e 6.0%) e da introdução de BD na formulação do pré-polímero (estudos realizados SEC). Adicionalmente estudou-se o efeito da utilização de um polioli de massa molecular superior (PCL3000 em vez de PCL2000) na viscosidade. Estes estudos tiveram por objetivo fixar a temperatura de reação e decidir sobre aspetos da formulação para prosseguir com os ensaios em reator laboratorial.

Estudo do processo de inversão de fases. No processo de inversão de fases estudou-se o efeito das seguintes variáveis do processo: a adição da acetona para diminuição da viscosidade e a velocidade de agitação (500, 600 e 650 rpm). Adicionalmente estudou-se o efeito do teor de DMPA (a neutralização foi mantida a 100%). De notar que o volume de água adicionado influencia o teor de sólidos final e a viscosidade, enquanto o teor de DMPA e o grau de neutralização influenciam a distribuição do tamanho de partícula e a estabilidade da dispersão final. Pretende-se neste caso obter um teor de sólidos próximo de 40% e distribuições unimodais para o tamanho de partícula em número e volume.

Estudo da etapa de extensão de cadeia. Na etapa de extensão de cadeia estudou-se o efeito do tipo de extensor (2 bifuncionais (EDA e HYD) e 1 trifuncional (DETA)) e o grau de extensão de cadeia (80 e 100%, este fixa a concentração de extensor). De notar que a eficiência da etapa de extensão de cadeia influencia o pH final da dispersão. Tipicamente uma dispersão comercial possui um pH entre 7 e 8.

Estudos de estabilidade e reprodutibilidade. Um aspeto importante no desenvolvimento das PUD é a sua estabilidade ao armazenamento que ditará o tempo de vida do produto. Neste trabalho foram realizados estudos acelerados de estabilidade. Para o efeito selecionaram-se quatro formulações onde se fez variar o teor de DMPA (3.5 e 5.0%), o tipo de extensor de cadeia (HYD e EDA) e o grau de extensão (100 e 80%).

5.4.3 Resultados

5.4.3.1 Estudo da formação do pré-polímero

O efeito da temperatura na síntese do pré-polímero foi estudada para 3 temperaturas (80, 90 e 100 °C) tendo-se para o efeito utilizado uma formulação base (PCL2000, IPDI, DMPA e DBTDL (dissolvidos em NMP)). Usou-se uma razão NCO/OH de 5/3, um teor de DMPA de 5.0% (m/m) e um teor de catalisador de 0.15% (m/m).

A Figura 5.13 apresenta a variação da área integrada da banda do NCO ao longo do tempo de reação para as três temperaturas estudadas e a Figura 5.14 o correspondente registo da conversão calculada. A Tabela 5.8 mostra os valores da conversão final obtida para 30 minutos de reação (duração do ensaio). Analisando os resultados pode verificar-se que a conversão final aumenta com o incremento da temperatura (0.547, 0.630 e 0.715, respetivamente para 80, 90 e 100 °C), tendo ultrapassado a conversão teórica (0.600) no caso de se utilizarem as temperaturas de 90 e 100 °C. Desta forma, foi selecionada para os ensaios em reator laboratorial a temperatura de 80 °C.

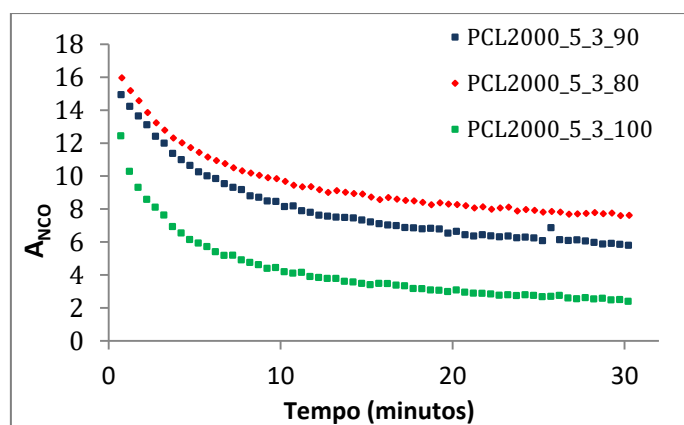
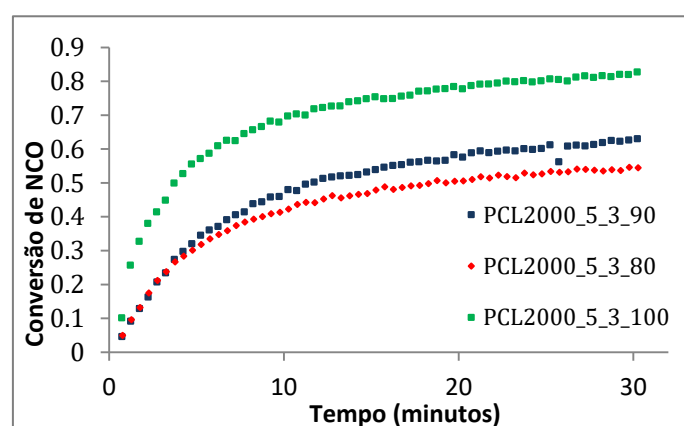
Figura 5.13 Evolução da A_{NCO} durante o tempo de reação.

Figura 5.14 Conversão do grupo NCO ao longo do tempo de reação.

Tabela 5.8 Resultados dos estudos realizados por FTIR-ATR.

Ensaio	$A_{NCO\ 0}$	p_{NCO}	$p_{teórico}$
PCL2000_5_3_80	16.802	0.547	0.60
PCL2000_5_3_90	15.652	0.630	0.60
PCL2000_5_3_100	14.574	0.715	0.60

O efeito do teor de DMPA e da introdução de BD na síntese do pré-polímero (evolução da conversão dos NCO determinada pelo método da DBA) foi observada por SEC (M_n , M_w e PDI). A Tabela 5.9 apresenta um resumo do sistema químico e das formulações estudadas. Os tempos de amostragem foram os seguintes: 2, 30, 60, 90 e 120 minutos. A identificação dos picos foi feita por comparação com os tempos de retenção dos componentes puros (Tabela 5.10) e assinalada na Figura 5.15. Para efeitos da avaliação da reprodutibilidade deste método foram realizados os ensaios PP02 e PP03 que correspondem à réplica da mesma formulação.

Tabela 5.9 Resumo do sistema químico e das formulações estudadas por SEC.

Ensaio	Razão NCO/OH	DMPA (%w/w)	DBTDL (%w/w)	BD (%w/w)
PP01	5:3	3.5	0.15	0.0
PP02	5:3	5.0	0.15	0.0
PP03	5:3	5.0	0.15	0.0
PP04	5:3	3.5	0.15	3.5

Tabela 5.10 Tempos de retenção dos reagentes.

Reagentes	Tempo de retenção (min)
PCL2000	12.87
IPDI Bloqueado	15.92
DMPA	17.19
BD	17.96
IPDI Puro	17.41
DBA Pura	18.68
NMP	20.54

Da Figura 5.15 à Figura 5.18 apresentam a evolução do registo cromatográfico obtido para os ensaios PP01 a PP04, respetivamente. Os resultados obtidos para as massas moleculares médias (M_n e M_w), o índice de polidispersão (PDI) e conversão de NCO (p_{NCO}) são apresentados nas Tabela 5.11 a Tabela 5.14. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- A metodologia utilizada é reprodutível, uma vez que os resultados obtidos para M_n , M_w e PDI nas experiências PP02 e PP03 são semelhantes;
- O teor de DMPA (3.5 e 5.0%) não tem um efeito significativo na massa molecular obtida para o pré-polímero. Não obstante, em ensaios posteriores, verificou-se que a utilização de teores elevados (p. ex. 6.0%) conduz a dificuldades na etapa de inversão de fases;
- A introdução de BD influencia a massa molecular final do pré-polímero. Uma vez que compete com a PCL2000 na reação com o IPDI origina uma maior predominância de cadeias moleculares curtas;
- Para as condições de síntese utilizadas verificou-se sempre a presença de isocianato livre, como se pode observar através da presença do pico correspondente ao IPDI para o tempo de retenção 15.9 minutos.

Face aos resultados aqui obtidos, na síntese em reator laboratorial, optou-se por não introduzir BD nas formulações. Relativamente ao teor de DMPA, dado que este influencia a viscosidade (do pré-polímero e da dispersão), o tamanho de partícula e

compatibilidade com a água, o teor a utilizar foi confirmado apenas nos estudos seguintes.

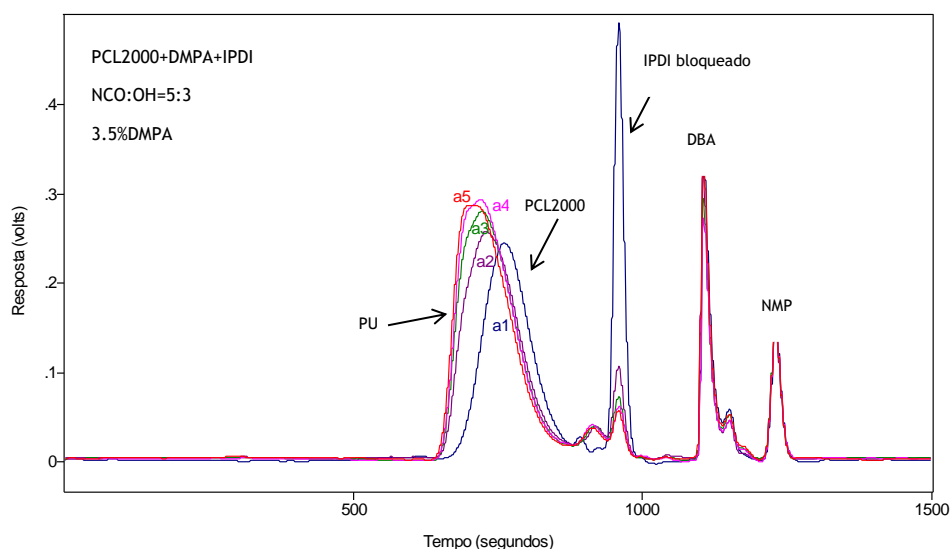


Figura 5.15 Evolução do registro cromatográfico para o ensaio PP01. As amostras estão identificadas de acordo com os diferentes tempos de amostragem e componentes (ver Tabela 5.11).

Tabela 5.11 Resultados obtidos para o ensaio PP01: massas moleculares médias, índice de polidispersão e conversão de NCO.

Tempo de reação (min)	Amostra	pNCO	M _n	M _w	PDI
2	a1	0.1610	4323	5192	1.20
30	a2	0.4665	5855	7176	1.23
60	a3	0.5206	6356	7748	1.22
90	a4	0.5799	6900	8297	1.20
120	a5	0.6325	6932	8307	1.20

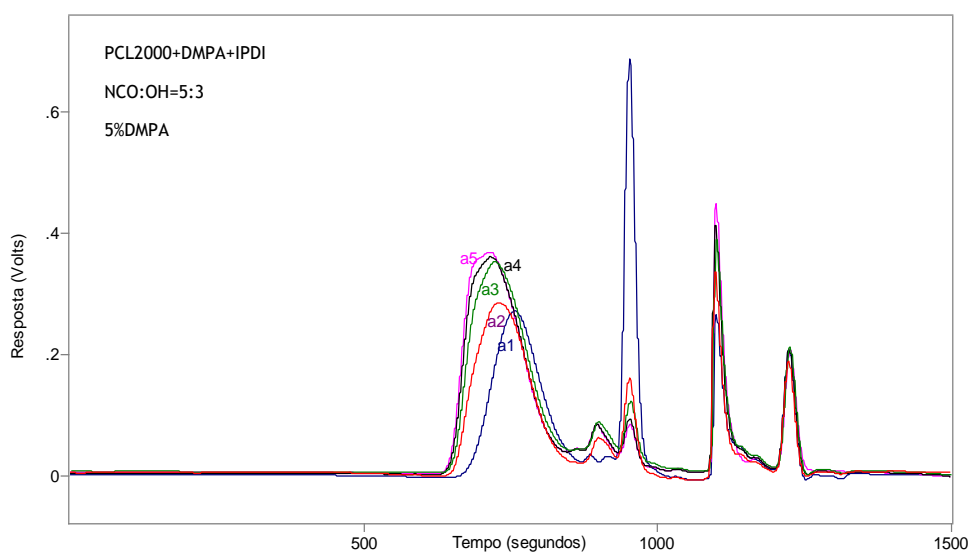


Figura 5.16 Evolução do registro cromatográfico para o ensaio PP02. As amostras estão identificadas de acordo com os diferentes tempos de amostragem (ver Tabela 5.12).

Tabela 5.12 Resultados obtidos para o ensaio PP02: massas moleculares médias e índice de polidispersão.

Tempo de reação (min)	Amostra	M_n	M_w	PDI
2	a1	4770	5554	1.16
30	a2	6065	7348	1.21
60	a3	6696	8051	1.20
90	a4	6946	8334	1.20
120	a5	7041	8477	1.20

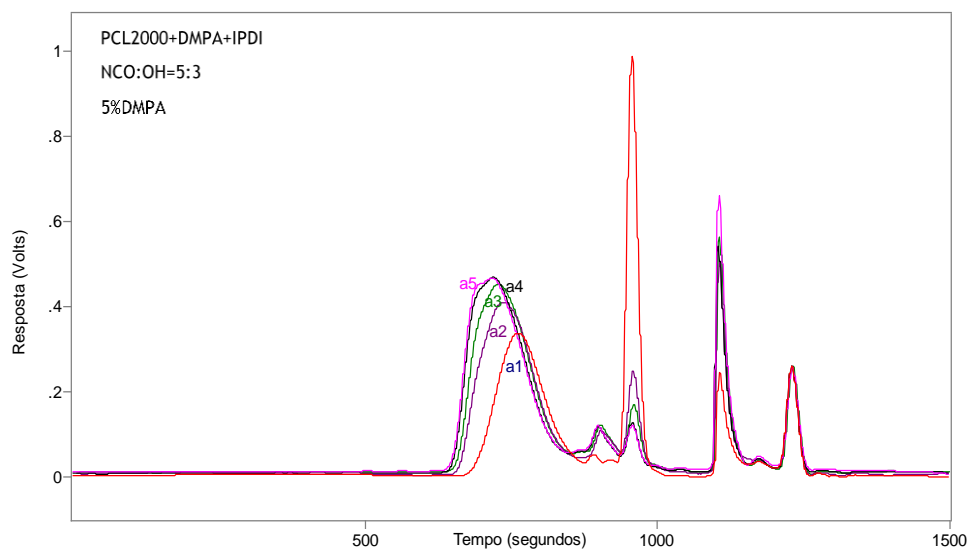


Figura 5.17 Evolução do registo cromatográfico para o ensaio PP03. As amostras estão identificadas de acordo com os diferentes tempos de amostragem (ver Tabela 5.13).

Tabela 5.13 Resultados obtidos para o ensaio PP03: massas moleculares médias, índice de polidispersão e conversão de NCO.

Tempo de reação (min)	Amostra	p_{NCO}	M_n	M_w	PDI
2	a1	-	4444	5173	1.16
30	a2	-	6293	7530	1.20
60	a3	0.4731	6735	8078	1.20
90	a4	0.5510	6739	8109	1.20
120	a5	0.6127	6873	8282	1.21

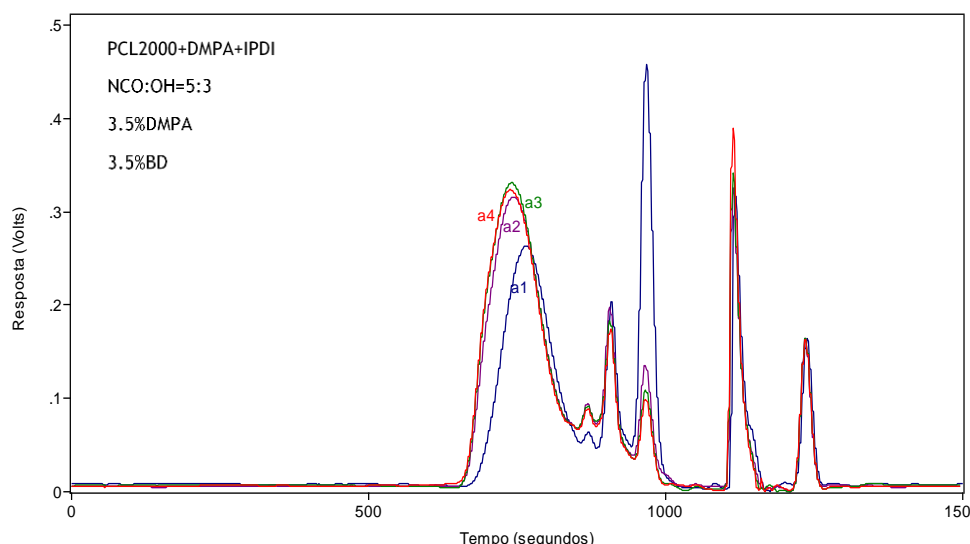


Figura 5.18 Evolução do registo cromatográfico para o ensaio PP04. As amostras estão identificadas de acordo com os diferentes tempos de amostragem (ver Tabela 5.14).

Tabela 5.14 Resultados obtidos para o ensaio PP04: massas moleculares médias, índice de polidispersão e conversão de NCO.

Tempo de reação (min)	Amostra	pNCO	M_n	M_w	PDI
2	a1	-	3017	4614	1.53
30	a2	0.5633	3352	5539	1.65
60	a3	0.5954	3600	5829	1.62
90	a4	0.6311	3642	5875	1.61

Para o estudo do efeito da massa molecular do polioli na viscosidade do pré-polímero escolheu-se o seguinte sistema químico: PCL (PCL2000 (ensaio PP5) e PCL3000 (ensaio PP6)), IPDI, DMPA e DBTDL (dissolvidos em NMP). Usou-se uma razão NCO/OH 5/3, um teor de DMPA de 5.0% (m/m) e um teor de catalisador de 0.15% (m/m). Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 5.15. Tal como era de esperar, a viscosidade do pré-polímero aumentou consideravelmente com a massa molecular do polioli (de 2436.3 para 3655.2 mPa.s, respetivamente quando se utilizou PCL2000 e PCL3000). A viscosidade dos pré-polímeros a 25°C, temperatura à qual se faz a etapa de inversão de fases, não foi medida devido a limitações do equipamento utilizado. Tendo em consideração que a etapa de inversão de fases é o ponto crítico do processo, é importante lidar nesta etapa com pré-polímeros de viscosidade baixa, caso contrário a formação da dispersão torna-se impraticável. Uma forma de contornar estas dificuldades consiste na adição de um solvente (por exemplo acetona). Não obstante as potenciais vantagens de utilizar PCL3000 nas propriedades do polímero (aumento da cristalinidade associada aos

segmentos flexíveis), face às dificuldades do processo optou-se por não se seguir esta via. Assim, nos ensaios em reator laboratorial utilizou-se a PCL2000.

Tabela 5.15 Viscosidade determinada para os pré-polímero PP1 e PP2.

Pré-polímero	Poliol	Viscosidade do polioliol (80 °C, mPa.s)	Viscosidade do pré-polímero (80 °C, mPa.s)
PP5	PCL2000	799.4	2436.3
PP6	PCL3000	1452.3	3655.2

5.4.3.2 Estudo do processo de inversão de fases

O processo de inversão de fases corresponde à etapa em que, após a síntese do pré-polímero, se faz a adição da água para promover a dispersão do polímero em água.

O sistema experimental utilizado na produção das PUD permite a monitorização do processo de síntese através do registo da evolução da potência despendida pelo motor de agitação. A potência necessária para manter a velocidade de agitação estabelecida varia em função da viscosidade do meio em agitação.

Na Figura 5.19 apresenta-se um exemplo típico do registo do processo até à ocorrência da inversão de fases. Para efeitos de melhor compreensão foram identificados pontos representativos do processo. As etapas assinaladas com (1) e (2) correspondem à síntese e neutralização do pré-polímero sob agitação a uma velocidade de 200 rpm e temperaturas de 80 e 30 °C, respetivamente. No ponto (3) assinala-se a etapa de arrefecimento até 25 °C sob agitação de 200 rpm e em (4) o aumento da velocidade de agitação mantendo a mesma temperatura de 25 °C (fase anterior à adição de água para a inversão de fases). O resultado da adição da acetona para diminuir a viscosidade é assinalada em (5), e (6) representa a homogeneização da mistura do pré-polímero com acetona. O início da inversão de fases é identificado pelo ponto (7) e corresponde, relativamente ao ponto (6), a uma diminuição da viscosidade observada na parte inicial da adição de água. Com o continuar desta adição observa-se um aumento viscosidade até um ponto máximo que assinala o ponto anterior à inversão de fases (ponto (8)). A etapa (9) corresponde à formação instantânea da dispersão que é caracterizada pela redução brusca da viscosidade. Este processo termina com a estabilização da dispersão que normalmente exige a adição de um volume de água adicional.

Para este estudo utilizou-se a formulação base baseada em PCL2000, IPDI, DMPA e DBTDL

(dissolvidos em NMP), TEA e HYD. Usou-se uma razão NCO/OH de 5/3 e um teor de catalisador de 0.15% (m/m). Neste estudo avaliou-se o efeito das seguintes variáveis no processo de inversão de fases: volume de acetona adicionado para efeitos de redução da viscosidade (7 e 25 ml), a velocidade de agitação (500, 600 e 650 rpm) e teor de DMPA (3.5 e 5.0 %). O volume de água a adicionar para formação da dispersão final foi fixado em 100 ml, tendo por base a obtenção de um teor de sólidos final próximo de 40%. Esta adição foi feita a um caudal de 5 ml/min até ao ponto de inversão de fases passando depois para um caudal de 10 ml/min até perfazer o total estabelecido.

As dispersões produzidas com sucesso foram caracterizadas quanto ao pH, viscosidade, teor de sólidos e distribuição de tamanho de partícula. Um resumo das formulações estudadas e as caracterizações efetuadas estão listadas, respetivamente na Tabela 5.16 e Tabela 5.17.

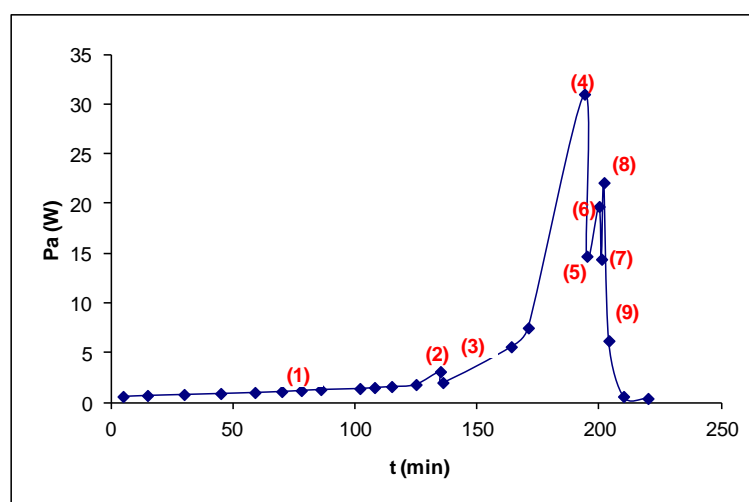


Figura 5.19 Registo típico da potência de agitação em função do tempo para as etapas de síntese, neutralização e inversão de fases, na produção de uma PUD.

Esta série de ensaios iniciou-se com um ensaio onde se utilizou 5.0% de DMPA, 7 ml de acetona e uma velocidade de agitação de 500 rpm (PUD01). Tal resultou num processo de inversão de fases difícil onde houve a formação de muitos aglomerados de pré-polímero e não foi possível obter uma dispersão final, mesmo utilizando um volume de água superior ao fixado para obter um teor de sólidos próximo de 40% (100 ml). Assim no ensaio PUD02 optou-se por baixar o teor de DMPA para 3.5% e, simultaneamente, aumentar o volume de acetona adicionado para 25 ml. Como resultado desta intervenção a formação de aglomerados diminuiu tendo sido possível obter a dispersão, contudo esta

revelou ser instável, tendo ocorrido a formação de depósitos com o tempo. Nos estudos subsequentes, e uma vez que era objetivo do trabalho não adicionar quantidades elevadas de acetona, estudou-se o efeito do aumento da velocidade de agitação para 600 e 650 rpm, respetivamente nos ensaios PUD03 e PUD04. Verificou-se que apenas no caso em que se utilizou 650 rpm foi possível obter uma dispersão sem aglomerados e estável, estando os parâmetros de caracterização (pH, viscosidade, teor de sólidos e tamanho de partícula) dentro dos valores típicos encontrados nos produtos comerciais e literatura.

Adicionalmente, testou-se a introdução de um teor de 5.0% de DMPA (PUD05) nas condições do ensaio PUD04, já que é esperado que a introdução de um teor superior de grupos iónicos na cadeia molecular aumente a compatibilidade das partículas de polímero com a água e, portanto, a sua estabilidade ao longo do tempo de armazenagem. Este efeito é acompanhado por uma diminuição do tamanho de partícula e aumento da viscosidade, conforme listado na Tabela 5.17. Adicionalmente, as distribuições de tamanho de partícula em número e em volume são unimodais, tal como pode ser observado na Figura 5.20 (A) e (B). Essa modificação resultou numa dispersão estável com características também compatíveis com produtos comerciais e literatura.

No estudo efetuado por Kwak e colaboradores (Kwak et al., 2004) sobre o efeito do teor de DMPA na estabilidade e na viscosidade das PUD produzidas, foi observado que para teores de DMPA inferiores a 3.5% não foi possível obter PUD estáveis. O aumento do teor de DMPA desde 3.8% até 5.8% originou dispersões com tamanhos de partícula inferiores, tendo este variado entre 240.0 e 100.0 nm. Verificou-se também um aumento da viscosidade desde 4.0 até 132 mPa.s. Igualmente, no estudo de Pérez-Limiñana e colaboradores (Pérez-Limiñana et al., 2005), observou-se que a introdução de teores de DMPA superiores (5.0, 6.0 e 8.0%) conduziu a PUD com tamanhos médios em número das partículas sucessivamente inferiores à medida que o teor de DMPA aumentou. Para as distribuições em volume obtiveram-se distribuições multimodais com um tamanho de partícula elevado o que se pode associar à formação de aglomerados provenientes de uma etapa de dispersão dificultada pela viscosidade elevada do pré-polímero. Assim, a concentração de DMPA deve considerar dois aspetos: (i) não deve ser demasiado baixa pois origina dispersões com partículas de tamanho grande devido à baixa compatibilidade com a água e, portanto, com baixa estabilidade e (ii) não ser demasiado elevada pois origina pré-polímeros muito viscosos que dificultam a obtenção de dispersões estáveis.

Tabela 5.16 Resumo das condições utilizadas no estudo da inversão de fases.

Ensaio	Teor de DMPA (%, m/m)	Volume acetona (ml)	Velocidade de agitação (rpm)	Volume água (ml)	Observações
PUD01	5.0	7.0	500	125.0	Ocorreu formação de aglomerados de pré-polímero.
PUD02	3.5	25.0	500	100.0	Menor formação de aglomerados de pré-polímero. A dispersão final tinha aspeto leitoso, homogêneo e fluido.
PUD03	3.5	25.0	600	100.0	Menor formação de aglomerados de pré-polímero. A dispersão final tinha aspeto leitoso, homogêneo e fluido.
PUD04	3.5	25.0	650	100.0	Sem formação de aglomerados. A dispersão obtida tinha aspeto muito leitoso, homogêneo e fluido.
PUD05	5.0	25.0	650	100.0	Sem formação de aglomerados. A dispersão obtida tinha aspeto muito leitoso, homogêneo e fluido.

Tabela 5.17 Resultados da caracterização das PUD02-PUD05: pH, viscosidade, teor de sólidos e tamanho médio de partícula.

Ensaio	pH	Viscosidade (mPa.s)	Teor de sólidos (%,m/m)	Tamanho médio de partícula (nm)	
				Dist. número	Dist. volume
PUD02	9.7	332.0	30.8	nd	nd
PUD03	9.5	207.8	42.0	nd	nd
PUD04	7.8	56.4	40.7	126.0	133.0
PUD05	8.4	188.3	39.8	102.9	107.3

nd-não determinado

Face aos resultados obtidos neste estudo as condições para a etapa de inversão de fases foram fixadas da seguinte forma: adição de 25 ml de acetona, uma velocidade de 650 rpm. Quanto ao teor de DMPA a introduzir na síntese do pré-polímero, e dado o seu impacto na inversão de fases e estabilidade da dispersão final, foi fixado em 5.0%.

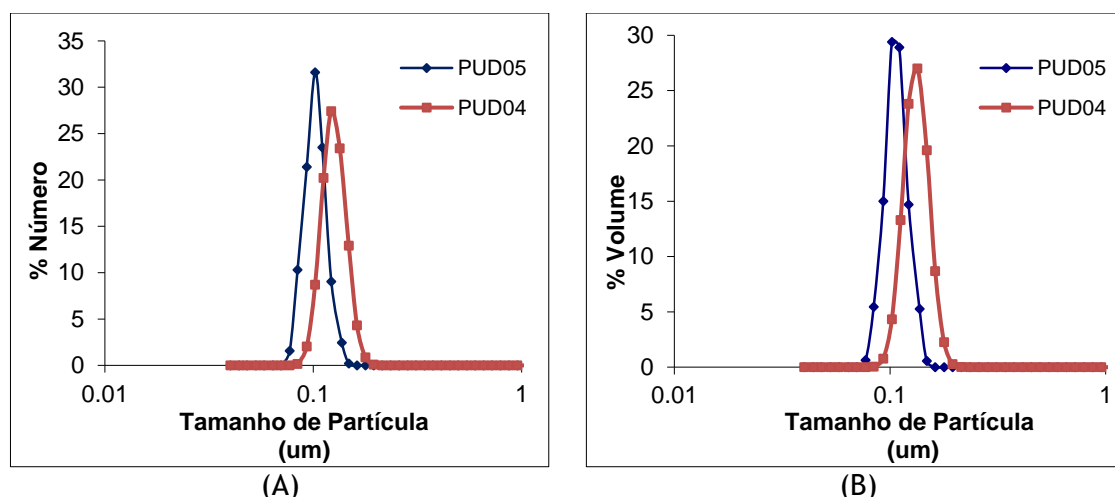


Figura 5.20 Distribuições de tamanho de partícula das dispersões PUD04 e PUD05 em (A) número e (B) volume.

5.4.3.3 Etapa de extensão de cadeia

A extensão de cadeia corresponde à etapa do processo onde se promove o aumento da massa molecular do polímero por reação dos grupos isocianato residuais com um extensor de cadeia. No processo do pré-polímero, esta etapa decorre em meio heterogêneo, dado que ocorre após a dispersão das partículas em água. Por este motivo é comum utilizar como extensor aminas bi- ou tri- funcionais de cadeia molecular curta. A reação destas com os isocianatos gera ligações ureia. No caso da extensão em meio heterogêneo, os isocianatos mais propensos a reagir são os que se encontram à superfície das partículas formadas.

Para este estudo utilizou-se a formulação base baseada em PCL2000, IPDI, DMPA e DBTDL (dissolvidos em NMP) e TEA. Usou-se uma razão NCO/OH de 5/3, um teor de catalisador de 0.15% (m/m) e um teor de DMPA de 5.0% (m/m). As condições de inversão de fases foram fixadas de acordo com as conclusões do ponto anterior. Este estudo visou estudar o efeito do tipo de extensor (2 bifuncionais (EDA e HYD) e 1 trifuncional (DETA)) e o grau de extensão de cadeia (80 e 100%). A velocidade de agitação, temperatura e caudal de adição da solução de amina foram fixados, respetivamente em 200 rpm, 30°C e 0.35 ml/min. O volume a adicionar de solução de extensor, dado que interfere no teor de sólidos a obter, foi também fixado em 25 ml. A Tabela 5.18 mostra um resumo dos ensaios realizados.

As dispersões produzidas com sucesso foram caracterizadas quanto ao pH, viscosidade, teor de sólidos, pegajosidade (*tack*, avaliada qualitativamente) e distribuição de tamanho de partícula. A caracterização das dispersões quanto à presença/ausência de *tack* está relacionada com aplicação final como adesivo para o setor do calçado, uma

vez que representa a capacidade de adesão inicial que antecede a evaporação total do solvente. Esta avaliação qualitativa foi efetuada no final da síntese e consistiu em testar a formação de filme através da aplicação de uma gota de PUD nos dedos seguida da aplicação de uma leve pressão durante alguns segundos. Uma dispersão com bom *tack* deve formar um filme de forma imediata ao eliminar a pressão. A Tabela 5.19 reúne as caracterizações das PUD06 a PUD10.

O efeito do tipo extensor de cadeia foi avaliado nos ensaios PUD06, PUD07 e PUD08, sendo o grau de extensão mantido em 100.0%. A utilização de DETA como extensor no ensaio PUD06 originou uma dispersão estável com aspeto pouco leitoso, homogêneo e fluido. O valor do pH da dispersão foi de 7.6 indicando que a maior parte da DETA foi consumida na reação com os NCO residuais. A avaliação do *tack* revelou a ausência de capacidade de formação inicial do filme, pelo que a extensão de cadeia com DETA foi abandonada.

No ensaio PUD07 testou-se a EDA como extensor. Como resultado obteve-se uma dispersão estável com aspeto muito leitoso, homogêneo e fluido. No entanto, no decorrer da extensão de cadeia observou-se um aumento significativo da viscosidade que se acentuou ao longo do tempo tendo sido necessário fazer uma adição extra de 25 ml de água. A viscosidade da dispersão final foi de 60.7 mPa.s e o pH de 9.0 evidenciado que a maior parte da EDA não foi consumida permanecendo na sua forma livre (notado também pelo odor da dispersão). Tal indica que um grau de extensão de 100.0% foi superior ao necessário. O teor de sólidos de 35.0% deve-se à diluição da dispersão. Quanto ao *tack*, observou-se a formação de um filme inicial com pouca resistência.

No ensaio PUD08 testou-se a HYD como extensor. A dispersão obtida apresentava-se estável com aspeto leitoso, homogêneo e fluido. A viscosidade da dispersão foi de 165 mPa.s e o pH foi de 8.1 indicando que a maior parte da HYD foi consumida na reação com os NCOs. O teor de sólidos foi de 39.0%, sendo próximo do valor pretendido. Adicionalmente, a dispersão apresentou um bom *tack*, tendo havido a formação de um filme inicial com maior resistência, comparativamente ao obtido com a dispersão produzida com EDA.

Tabela 5.18 Resumo das condições utilizadas no estudo da extensão de cadeia.

Ensaio	Extensor de cadeia	Grau de Extensão (%)	Concentração da solução (%v/v) (*)	Observações
PUD06	DETA	100.0	3.8	Aspetto da dispersão: pouco leitoso, homogêneo e fluido
PUD07	EDA	100.0	13.5	Aspetto da dispersão: muito leitoso, homogêneo e fluido
PUD08	HYD	100.0	11.0	Aspetto da dispersão: leitoso, homogêneo e fluido
PUD09	EDA	80.0	5.2	Aspetto da dispersão: muito leitoso, homogêneo e fluido
PUD10	HYD	80.0	7.1	Aspetto da dispersão: pouco leitoso, homogêneo e fluido

(*) A concentração é dependente do grau de extensão desejado e do teor de NCO residuais após síntese do pré-polímero (valor de referência para o cálculo da concentração da amina correspondente ao grau de extensão desejado).

Dado que apenas as formulações que utilizaram EDA e HYD conduziram à formação de filme inicial, sendo que a formulação que utilizou EDA conduziu a amina por reagir, estes dois extensores foram testados para um grau de extensão de 80%. Assim foram realizados os ensaios PUD09 e PUD10, respetivamente com EDA e HYD.

A dispersão PUD09 apresentou um aspeto muito leitoso, homogêneo e fluido. No entanto, no decorrer da extensão observou-se um aumento significativo da viscosidade, tendo-se procedido à adição de 25.0 ml de água, tal como tinha acontecido no ensaio PUD07. A viscosidade da dispersão foi de 80.2 mPa.s e o pH de 9.7, mais uma vez mostrando a dificuldade da EDA reagir com os grupos NCO residuais. Tal indica que o grau de extensão de 80.0% continua a ser excessivo quando se utiliza esta amina como extensor. No teste ao *tack*, o filme inicial revelou-se também pouco resistente.

No ensaio PUD10 obteve-se uma dispersão estável com aspeto pouco leitoso, homogêneo e fluido, decorrendo a etapa de extensão de cadeia, sem a observação de alterações significativas de viscosidade. A viscosidade da dispersão foi de 147.0 mPa.s. e o valor de pH de 8.5, indicando que a maior parte da HYD foi consumida na reação com os NCOs. O teor de sólidos foi de 40.8%. Adicionalmente, no teste ao *tack*, observou-se a formação de um filme inicial com boa resistência.

Para estas dispersões finais (PUD09 e PUD10) procedeu-se ainda à determinação das

distribuições de tamanho de partícula, em número e volume (Figura 5.21 (A) e (B)), respectivamente). Os tamanhos médios, em número e volume são apresentados na Tabela 5.19. Os tamanhos médios calculados são semelhantes para as duas dispersões (103.0 nm e 107.0, em número e massa, respectivamente). De notar que um tamanho pequeno de partícula (maior área superficial) facilita o acesso aos grupos NCO residuais disponibilizados à superfície, o que deverá favorecer a etapa de extensão de cadeia. Jhon e colaboradores (Jhon et al., 2001) estudaram a etapa de extensão de cadeia em função do grau de neutralização utilizado, e consequentemente, com diferentes tamanhos médios de partícula. Foi verificado que a diminuição do tamanho de partícula aumenta a disponibilidade de grupos NCO à superfície, o que favorece a reação de extensão de cadeia. Foi ainda registado que no caso das distribuições com tamanho de partícula elevado (p. ex. 300 nm), o grau de extensão deverá diminuir para 30%, indicando que grande parte dos grupos NCO se situam maioritariamente no interior, resultando na indisponibilidade dos mesmos. No caso do estudo em particular, a variável mais significativa será o tamanho da molécula do extensor. Sendo a HYD a diamina mais curta, terá maior facilidade em entrar no interior das partículas para reagir com NCO, além dos existentes à superfície.

Tabela 5.19 Resultados da caracterização das PUD06-PUD10: pH, viscosidade, teor de sólidos, tack e tamanho médio de partícula.

Ensaio	pH	Viscosidade (mPa.s)	Teor de sólidos (% m/m)	Tack	T. médio de partícula (nm)	
					Dist. número	Dist. volume
PUD06	7.6	191.1	34.4	Ausência de tack. Não ocorreu formação de filme inicial.	nd	nd
PUD07	9.0	60.7	35.0	Presença de tack. Formação de filme inicial pouco resistente.	nd	nd
PUD08	8.1	165.1	39.0	Presença de tack. Ocorre formação de filme inicial.	nd	nd
PUD09	9.7	80.2	31.6	Presença de tack. Formação de filme inicial pouco resistente.	103.0	107.0
PUD10	8.5	147.0	40.8	Presença de tack. Ocorre formação de filme inicial.	102.9	107.3

nd-não determinado

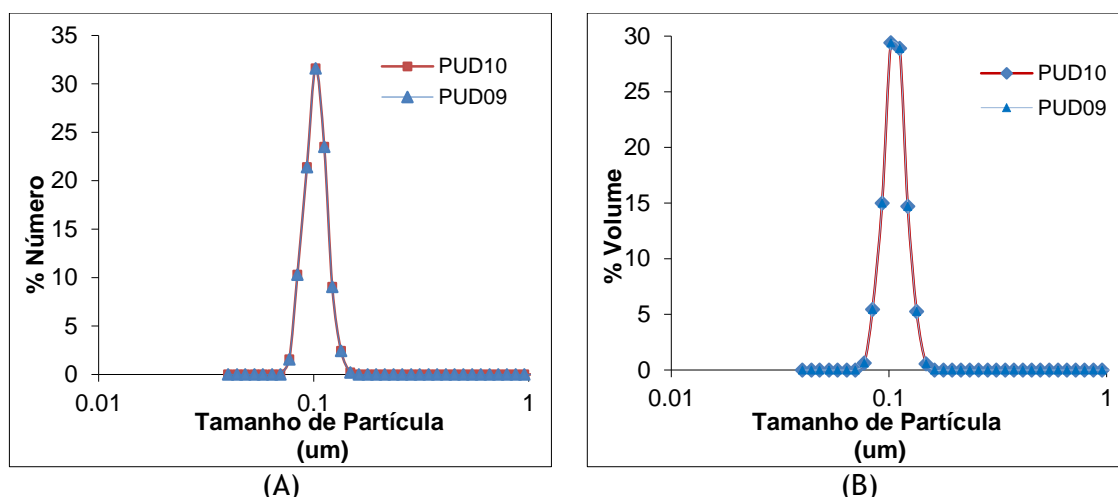


Figura 5.21 Distribuições de tamanho de partícula para as dispersões PUD09 e PUD10 em: (A) número e (B) volume.

5.4.3.4 Estudos de estabilidade e reprodutibilidade

Um aspeto importante no desenvolvimento das PUD é a avaliação da sua estabilidade ao armazenamento que ditará o tempo de vida do produto. Neste trabalho foram realizados estudos acelerados de estabilidade à temperatura e à presença de eletrólitos. Para o efeito seleccionaram-se quatro formulações onde se fez variar o teor de DMPA (3.5 e 5.0%), o tipo de extensor de cadeia (HYD e EDA) e o grau de extensão (100.0 e 80.0%). As condições processuais (temperaturas, caudais de adição e velocidades de agitação) foram mantidas constantes. A Tabela 5.20 lista os ensaios considerados (PUD04, PUD05; PUD09 e PUD10) e a Tabela 5.21 apresenta os resultados dos testes efetuados de estabilidade efetuados.

Tabela 5.20 Resumo dos ensaios utilizados nos estudos de estabilidade.

Ensaio	Teor de DMPA (%m/m)	Extensor de cadeia	Grau de Extensão (%)
PUD04	3.5	HYD	100.0
PUD05	5.0	HYD	100.0
PUD09	5.0	EDA	80.0
PUD10	5.0	HYD	80.0

As PUD produzidas no presente trabalho correspondem a dispersões aniónicas onde as partículas são estabilizadas por repulsão de carga. A adição de eletrólitos fortes destabiliza os grupos iónicos e origina a coagulação destruindo, de forma irreversível, a dispersão. Esta análise permite avaliar o comportamento da dispersão caso ocorra contaminação durante armazenamento ou aplicação em substratos com carácter iónico.

O volume de solução de eletrólito adicionado (neste estudo NaCl 2 M) está diretamente relacionado com o teor de grupos iônicos presentes na dispersão. Os resultados obtidos para as dispersões estudadas são concordantes com esta análise; para a PUD04 (contém 3.5% de DMPA) observou-se coagulação após a adição de 7.0 ml da solução de NaCl, em oposição às restantes (com 5% de DMPA) que necessitaram de volumes na gama 10.0-13.2 ml.

A avaliação da estabilidade térmica é uma forma de prever o comportamento da PUD ao armazenamento em condições extremas de temperatura. As alterações registadas correspondem, geralmente, a um aumento da viscosidade da dispersão, coagulação e separação do polímero da água (precipitação). A estabilidade térmica é avaliada pela sua resistência à aplicação de ciclos de temperatura (12 horas a 0 °C seguido de 12 horas a 90 °C). As dispersões PUD04, PUD05 e PUD10 (dispersões com HYD) apresentaram uma boa estabilidade térmica resistindo a 15.0 ciclos, enquanto a PUD09 apenas resistiu a 1.0 ciclo (dispersão com EDA).

Adicionalmente aos estudos anteriores, a estabilidade ao armazenamento foi avaliada semanalmente a partir da produção da dispersão e até ao registo de alterações, como por exemplo, formação de depósitos e variações de viscosidade. As dispersões PUD04 e PUD09 apresentam fraca estabilidade durante o armazenamento, tendo sido detetada a presença de depósitos às 3 e 2 semanas após produção, respetivamente. As PUD05 e PUD10 mantiveram-se estáveis durante 24 semanas, tendo uma estabilidade ao armazenamento comparável à dos produtos comerciais (a embalagem tipicamente indica 6 meses de validade).

Tabela 5.21 Resultados da avaliação da estabilidade à presença de eletrólitos, temperatura e durante o armazenamento das dispersões PUD04, PUD05, PUD09 e PUD10.

Ensaio	Teor de DMPA (%m/m)	Estabilidade à Presença Eletrólitos (V _{NaCl} , ml)	Estabilidade temperatura (Nºciclos)	Estabilidade durante armazenamento (tempo, semanas)
PUD04	3.5	7.0	15.0	Início da formação de depósitos 3 semanas após a produção.
PUD05	5.0	13.0	15.0	Início da formação de depósitos 24 semanas após a produção.
PUD09	5.0	10.0	1.0	Início da formação de depósitos 2 semanas após a produção.
PUD10	5.0	13.2	15.0	Início da formação de depósitos 24 semanas após a produção.

Tendo por base o ensaio PUD10, cujo sistema químico e formulação são apresentadas na Tabela 5.22 e cujas condições processuais foram fixadas, para as diferentes etapas, de acordo com os valores listados na Tabela 5.23, realizou-se uma réplica (PUD11) visando avaliar a reprodutibilidade do processo. Os resultados da caracterização das dispersões produzidas nos dois ensaios são apresentados na Tabela 5.24 (pH, teor de sólidos, viscosidade, tamanho de partícula e estabilidade (à presença de eletrólitos e temperatura) e atestam a boa reprodutibilidade do processo desenvolvido.

Tabela 5.22 Sistema químico e formulação finais.

Sistema Químico		Razão NCO/OH
Poliol	PCL2000	NCO/OH=5/3
Diisocianato	IPDI	
Catalisador	DBTDL (0.15%)	
Agente Emulsionante	DMPA (5.0%)	
Agente de neutralização	TEA (100%)	
Extensor de Cadeia	HYD (80.0%)	

Tabela 5.23 Condições processuais finais.

Etapa do processo	Condições processuais
Síntese do pré-polímero	Temperatura: 80 °C Volume de NMP (adição do DMPA e DBTDL): 20 ml Velocidade de agitação: 200 rpm
Neutralização	Temperatura: 30 °C Velocidade de agitação: 200 rpm Caudal de adição da TEA: 5 ml/min
Inversão de fases	Temperatura: 25 °C Velocidade de agitação: 650 rpm Volume de acetona (diminuição da viscosidade): 25 ml Volume de água: 100 ml Caudal de adição de água: 5 ml/min até ao ponto de inversão de fases e 10 ml/min até ao volume total
Extensão de cadeia	Temperatura: 30 °C Velocidade de agitação: 200 rpm Caudal de adição da solução de HYD: 0.35 ml/min Volume de água para a preparação da solução de HYD: até perfazer 25 ml

Tabela 5.24 Resumo da caracterização efetuada para os ensaios de reprodutibilidade.

Dispersão	Propriedades					Estabilidade	
	pH	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (mPa.s)	Tamanho médio de partícula (nm)		Presença de eletrólitos (V _{NaCl} , ml)	Temperatura (Nºciclos)
				Dist. número	Dist. volume		
PUD10	8.5	40.8	147.0	102.9	107.3	13.2	15.0
PUD11	8.4	40.8	152.1	102.9	107.3	13.0	15.0

5.5 Desenvolvimento do processo *NMP-free*

Na sequência das restrições impostas pela legislação, nomeadamente no que respeita à questão do uso da NMP e ao uso de catalisadores de base estanho di-substituído, o processo do pré-polímero tem vindo a sofrer readaptações. Neste contexto, o conceito *NMP-free* (ou “isento de NMP”) ganhou uma importância expressiva para as indústrias que utilizam o processo do pré-polímero, processo baseado no uso de DMPA que requer uma dissolução prévia em NMP para ser introduzido na mistura reacional.

5.5.1 Descrição dos estudos efetuados

Com o objetivo de apresentar uma solução para este problema, o presente trabalho visou também o desenvolvimento de um novo processo *NMP-free* partindo do conhecimento adquirido no estudo do processo tradicional do pré-polímero. Assim, partindo da formulação final e condições processuais definidas no ponto 1.4.3.4. (PUD10), onde apenas se fez a substituição da PCL2000 pelo PPG2000 para controlar efeitos de viscosidade no desenvolvimento do novo processo, foram testadas, na síntese da dispersão PUD12, as seguintes modificações e realizadas as seguintes readaptações do processo:

- Introduzir o DMPA pré-neutralizado. Para o efeito, o DMPA (correspondente a 5.0% no pré-polímero) foi pré-neutralizado a 100.0% (adição de TEA na quantidade necessária para promover a neutralização de todos os grupos carboxilo). Este procedimento foi realizado em acetona (20 ml) e consistiu na dissolução, sob agitação, do DMPA na presença da TEA até se obter uma solução límpida.
- Modificar a etapa de síntese do pré-polímero para possibilitar a introdução do DMPA neutralizado em acetona, dado que tal não era compatível com a utilização da temperatura de 80°C. Assim, optou-se por realizar a síntese do pré-polímero em duas etapas sequenciais: (1) Etapa de reação do poliol com o isocianato a 80°C; (2) Etapa de reação do DMPA neutralizado com o isocianato residual da fase (1) a 55°C. O consumo de isocianatos foi seguido pelo método da DBA, devendo a etapa (1) terminar a uma conversão teórica de 0.30 e a etapa (2) de 0.60.

Uma vez verificada a viabilidade de síntese das dispersões pelo processo *NMP-free* proposto, procedeu-se à realização de alguns estudos adicionais, nomeadamente:

Estudo do efeito do teor de DMPA. Neste ponto procedeu-se ao estudo sistemático do efeito do teor do DMPA nas PUD produzidas pelo novo processo, tendo sido testados teores de 3.0, 4.0 e 5.0% (respetivamente PUD12, PUD13, PUD14), mantendo o grau de neutralização a 100.0%. O teor de DMPA, de acordo com o processo tradicional do pré-polímero, influencia a distribuição do tamanho de partícula e a estabilidade da dispersão final.

Estudo do efeito do grau de neutralização. Neste ponto avaliou-se o efeito do grau de neutralização (100.0 e 90.0%) (respetivamente PUD15 e PUD16) na conversão dos grupos isocianato, na etapa de produção do pré-polímero, mantendo o teor de DMPA em 5.0%. A existência de TEA livre, que funciona como catalisador na síntese de poliuretanos, promove as reações secundárias dos grupos NCO com a água, tendo, portanto, influência na etapa de inversão de fases. Adicionalmente, o grau de neutralização influencia o tamanho de partícula e estabilidade das dispersões.

Substituição do DBTDL pelo octoato de estanho (OE). Devido às restrições impostas à utilização de catalisadores di-substituídos de estanho (como o DBTDL), optou-se neste processo, por efetuar o estudo da substituição deste catalisador por um carboxilato de estanho (não alquilado). A escolha recaiu sobre o octoato de estanho, dado que este é utilizado atualmente na síntese de outros tipos de poliuretanos a nível industrial. Este catalisador foi introduzido com um teor inferior (0.0375%), tendo-se efetuado neste ponto a comparação com a utilização de uma quantidade equivalente de DBTDL. Este estudo foi realizado apenas ao nível da síntese do pré-polímero (amostras PP07 e PP08, respetivamente para o DBTDL e OE).

Estudos de estabilidade e reprodutibilidade. Um aspeto importante no desenvolvimento das PUD é a sua estabilidade ao armazenamento que ditará o tempo de vida do produto. Neste ponto foram realizados estudos acelerados de estabilidade à temperatura e à presença de eletrólitos. Adicionalmente fez-se a monitorização da estabilidade do produto com o tempo (inspeção visual à presença de depósitos e variações de viscosidade). Para este estudo foram produzidas duas réplicas (PDU17 e PUD18).

Adicionalmente a estes estudos fez-se a comparação dos produtos obtidos pelo processo *NMP-free*, com os produtos obtidos pelo método o pré-polímero tradicional e amostras comerciais utilizadas como adesivos em diferentes áreas de aplicação. Todas as dispersões caracterizadas são estabilizadas por grupos iónicos. Todas as dispersões comerciais foram caracterizadas quanto ao pH, teor de sólidos, viscosidade,

distribuições de tamanho médio de partícula em número e em volume, estabilidade à temperatura e à presença de eletrólitos.

5.5.2 Resultados

5.5.2.1 Validação do processo NMP-free

A dispersão PUD12 produzida pelo processo NMP-free foi caracterizada (pH, viscosidade, teor de sólidos e tamanho de partícula) e comparada com a PUD10 produzida pelo método do pré-polímero tradicional. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5.25. Tal como pode ser observado, os resultados da caracterização são idênticos, com a exceção da viscosidade que é inferior para o caso da PUD12, mas justificado pelo uso do PPG2000 (em substituição do PCL2000). Adicionalmente, é de notar também o pH inferior da PUD12, o que aponta para uma etapa de extensão de cadeia mais facilitada no novo processo desenvolvido.

Tabela 5.25 Resultados da caracterização da dispersão PUD10 produzida pelo processo tradicional do pré-polímero, e da PUD12 produzida pelo processo modificado do pré-polímero: pH, viscosidade, teor de sólidos e tamanho médio de partícula.

Ensaio	pH	Viscosidade (mPa.s)	Teor de sólidos (%,m/m)	Tamanho médio de partícula (nm)	
				Dist. número	Dist. volume
PUD10	8.4	188.3	39.8	102.9	107.3
PUD12	7.7	10.3	38.0	102.9	107.3

A Figura 5.22 mostra, de forma esquemática, as etapas do processo NMP-free desenvolvido. De notar, que face ao processo tradicional do pré-polímero, deixou de existir a etapa de neutralização já que o DMPA é introduzido pré-neutralizado na fase de síntese do pré-polímero.

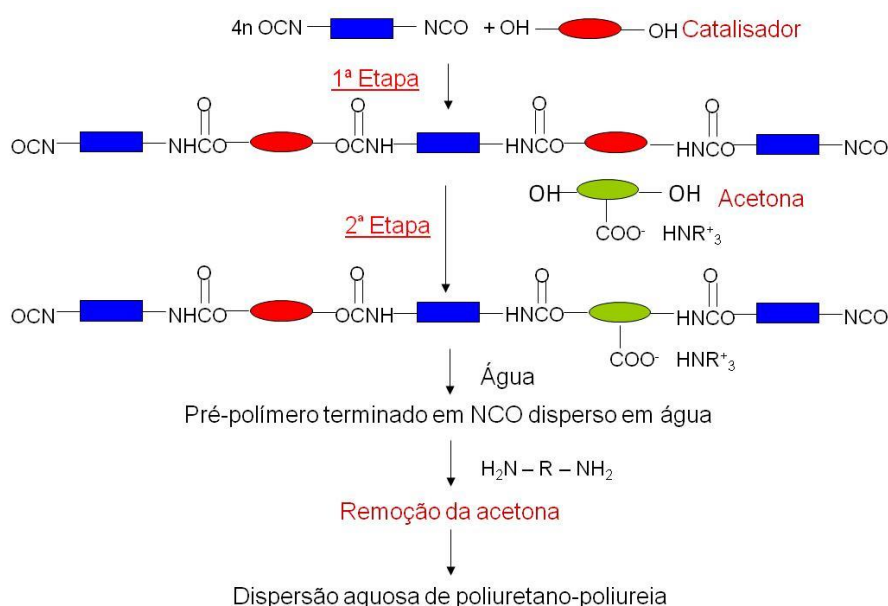


Figura 5.22 Representação esquemática do processo modificado do pré-polímero.

5.5.2.2 Estudo do efeito do teor de DMPA

Neste ponto procedeu-se ao estudo do teor de DMPA (3.0, 4.0 e 5.0%) nas PUD produzidas pelo processo NMP-free. Estas foram caracterizadas quanto ao pH, viscosidade, teor de sólidos e distribuição de tamanho de partícula (número e volume) e os resultados são apresentados na Tabela 5.26. Conforme também observado para as dispersões produzidas pelo método do pré-polímero convencional, o tamanho de partícula aumentou com a diminuição do teor de DMPA e a viscosidade diminuiu. Não obstante, o efeito observado com as dispersões produzidas com este processo não é tão marcante como o observado com o método do pré-polímero tradicional. As distribuições obtidas foram, em todos os casos, unimodais (Figura 5.23). O teor de sólidos obtido variou entre 34.2 e 38.0% e o pH entre 7.7-8.0. Em ensaios complementares de estabilidade, verificou-se que as dispersões com 3.0 e 4.0% eram muito instáveis, tendo-se observado a formação de depósitos ao fim de 2 semanas.

Tabela 5.26 Resultado da caracterização das PUD12, PUD13 e PUD14: pH, viscosidade, teor de sólidos e tamanho médio de partícula.

Ensaio	Teor de DMPA (%, m/m)	pH	Viscosidade (mPa.s)	Teor de sólidos (%,m/m)	Tamanho médio de partícula (nm)	
					Dist. número	Dist. volume
PUD12	5.0	7.7	10.3	38.0	102.9	107.3
PUD13	4.0	8.0	21.6	35.8	104.0	108.6
PUD14	3.0	8.0	32.4	34.2	112.8	117.6

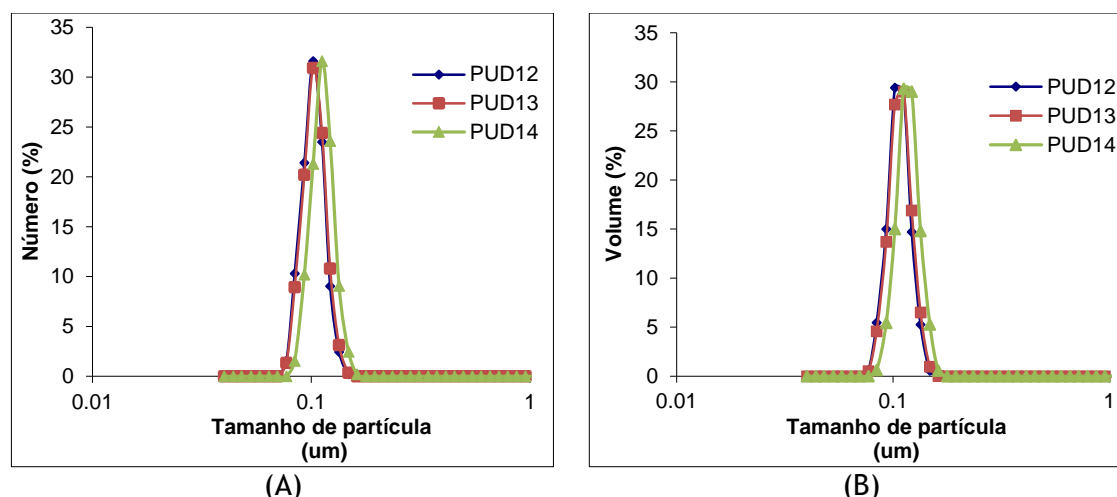


Figura 5.23 Distribuições de tamanho de partícula das dispersões PUD12, PUD13 e PUD14: (A) número e (B) volume.

5.5.2.3 Estudo do efeito do grau de neutralização

Neste ponto avaliou-se o efeito do grau de neutralização (100.0 e 90.0%) ao nível da conversão dos grupos isocianato na etapa de produção do pré-polímero e após a etapa de inversão de fases (Tabela 5.27). Verificou-se que a conversão foi idêntica durante a etapa de síntese do pré-polímero tendo-se atingido, ao final de 90 minutos de reação, valores de 0.605 e 0.601 (valores próximos do valor teórico 0.600). Após inversão de fases, a conversão de grupos isocianato foi de 0.642 e 0.611, respetivamente para os ensaios onde se utilizou 100.0 e 90.0% de grau de neutralização. Ao utilizar um grau de neutralização de 100.0% favorece-se a existência de TEA residual que poderá catalisar a reação dos grupos NCO com a água durante a etapa de inversão de fases. Assim, em ensaios posteriores optou-se por utilizar um grau de neutralização de 90.0%, para minimizar este efeito. As propriedades finais das dispersões não foram significativamente alteradas conforme se pode ver na Tabela 5.28, sendo a única diferença entre ambas notada ao nível do tamanho de partícula ligeiramente superior da PUD16 (grau de neutralização de 90%). Isto é devido ao menor número de grupos iónicos neutralizados, o que resulta numa diminuição da densidade de carga à superfície das partículas e, consequentemente, em partículas com maior tamanho.

Tabela 5.27 Conversão de grupos NCO na etapa de síntese do pré-polímero e após inversão de fases usando dois graus de neutralização (GN): 100.0% (PUD15) e 90.0% (PUD16).

Tempo de reação (min)	PUD15 (GN 100.0%)	PUD16 (GN 90.0%)
	P_{NCO} (valor teórico: 0.600)	P_{NCO} (valor teórico: 0.600)
15.0	0.276	0.263
30.0	0.287	0.288
60.0	0.291	0.301
75.0	0.576	0.566
90.0	0.605	0.601
Após inversão de fases	0.642	0.611

Tabela 5.28 Resultado da caracterização das PUD15, PUD16: pH, viscosidade, teor de sólidos e tamanho médio de partícula.

Ensaio	Grau de neutralização	pH	Viscosidade (mPa.s)	Teor de sólidos (%m/m)	Tamanho médio de partícula (nm)	
					Dist. número	Dist. volume
PUD15	100.0	7.7	12.4	36.0	102.7	107.3
PUD16	90.0	7.6	12.8	40.3	106.8	111.8

5.5.2.4 Substituição do catalisador DBTDL pelo octoato de estanho (OE)

Face às restrições impostas à utilização de catalisadores de base estanho di-substituído, grupo no qual se inclui o DBTDL, optou-se neste processo por efetuar o estudo da sua substituição pelo octoato de estanho (OE). Este catalisador é usado correntemente a nível industrial para produzir espumas flexíveis de poliuretano. Neste ponto fez-se um estudo comparativo entre o DBTDL e o OE na síntese do pré-polímero (ensaios PP07 e PP08, respetivamente para o DBTDL e OE). Adicionalmente, optou-se por testar um teor inferior de catalisador (inferior a 0.1%) de forma a estar de acordo com a limitação imposta pelo Regulamento N° 276/2010 Europeia (European Commission, 2010). Tal visava verificar a viabilidade de utilização do OE, e a continuação da utilização do DBTDL dentro dos limites impostos. Os resultados obtidos estão registados na Tabela 5.29.

Tabela 5.29 Registo da conversão de grupos NCO ao longo da síntese do pré-polímero, utilizando os catalisadores DBTDL (PP07) e OE (PUD20) num teor de 0.0375%.

Tempo de reação (min)	PP07 (DBTDL)	PP08 (OE)
	P _{NCO} (valor teórico: 0.600)	P _{NCO} (valor teórico: 0.600)
15.0	0.285	0.205
30.0	0.307	0.291
60.0	0.579	0.410
75.0	0.601	0.558
90.0	0.615	0.626

5.5.2.5 Estudos de estabilidade e reprodutibilidade

Face aos resultados obtidos no ponto anterior passou-se à produção de dispersões utilizando o OE e avaliação da reprodutibilidade do processo. Para este efeito foram produzidas duas dispersões (PUD17 e PUD18) de acordo com o sistema químico e condições processuais listadas nas Tabela 5.30 e Tabela 5.31.

Tabela 5.30 Sistema químico e formulação finais.

Sistema Químico		Razão NCO/OH
Poliol	PPG2000	NCO/OH=5/3
Diisocianato	IPDI	
Catalisador	OE (0.0375%)	
Agente Emulsionante	DMPA (5.0%)	
Agente de neutralização	TEA (90.0%)	
Extensor de Cadeia	HYD (80.0%)	

Tabela 5.31 Condições processuais finais.

Etapas do processo	Condições processuais
Síntese do pré-polímero	Etapa 1: Reação do polioli (p_{NCO}=0.30) Temperatura: 80 °C Velocidade de agitação: 200 rpm Etapa 2: Reação do DMPA (p_{NCO}=0.60) Temperatura: 55 °C Volume de acetona (solução de DMPA pré-neutralizado com TEA, GN=90%): 20 ml Velocidade de agitação: 200 rpm
Inversão de fases	Temperatura: 25 °C Velocidade de agitação: 650 rpm Volume de água: 100 ml Caudal de adição de água: 5 ml/min até ao ponto de inversão de fases e 10 ml/min até ao volume total
Extensão de cadeia	Temperatura: 30 °C Velocidade de agitação: 200 rpm Caudal de adição da solução de HYD: 0.35 ml/min Volume de água para a preparação da solução de HYD: até perfazer 25 ml

A caracterização das dispersões (pH, teor de sólidos, viscosidade e tamanho de partícula) é apresentada na Tabela 5.32, atestando os resultados obtidos a boa reprodutibilidade do processo.

Estas dispersões foram posteriormente avaliadas quanto à sua estabilidade à presença de eletrólitos, temperatura e ao armazenamento (Tabela 5.33). De uma forma geral verificou-se que as dispersões produzidas pelo processo NMP-free apresentam uma boa estabilidade à presença de eletrólitos (a coagulação ocorre apenas para um volume de NaCl de 45 ml). De notar que as dispersões equivalentes produzidas pelo processo tradicional do pré-polímero apresentavam instabilidade ao fim da adição de 13 ml. Quanto à estabilidade térmica à temperatura, verificou-se que esta é inferior para o caso das dispersões produzidas pelo processo NMP-free aqui desenvolvido, comparativamente ao método do pré-polímero tradicional. Quanto à estabilidade ao

armazenamento, verificou-se que ambos os processos conduziram a dispersões estáveis por um período de 6 meses.

Tabela 5.32 Resumo da caracterização efetuada para os ensaios de reprodutibilidade.

Dispersão	Propriedades				
	pH	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (mPa.s)	Tamanho médio de partícula (nm)	
				Dist. número	Dist. volume
PUD17	7.1	42.0	21.2	109.1	114.5
PUD18	7.2	41.3	21.5	109.5	114.5

Tabela 5.33 Resultados da estabilidade à presença de eletrólitos, térmica e durante o armazenamento das dispersões PUD17 e PUD18.

Ensaio	Estabilidade à presença eletrólitos (V _{NaCl} , ml)	Estabilidade à temperatura (nº ciclos)	Estabilidade durante armazenamento (tempo, semanas)
PUD17	45.0	1.0	Início da formação de depósitos 24 semanas após a produção.
PUD18	45.0	1.0	Início da formação de depósitos 24 semanas após a produção.

O estudo de estabilidade dos produtos produzidos neste trabalho foi também comparado com produtos comerciais vocacionados para diferentes aplicações (Tabela 5.34). As dispersões comerciais selecionadas são, também, estabilizadas por grupos iônicos. As dispersões PUD-PT e PUD-PM são amostras laboratoriais produzidas, respetivamente, através do processo tradicional e do processo modificado do pré-polímero. Os resultados das caracterizações efetuadas são apresentados na Tabela 5.35. A análise destes resultados permitiu verificar que o pH das dispersões varia entre 7.0 e 8.8, o teor de sólidos entre 34.7 e 50.5 e a viscosidade entre 18.0 e 183.0 mPa.s. No que respeita às distribuições de tamanho de partícula, todas as dispersões apresentam distribuições em número unimodais. Para a distribuição em volume verificou-se que a amostra Biocol BS 28 é multimodal e as das amostras Dispercoll U56 e Cydrothane HP1035 bimodais. Todas as restantes são unimodais. Quanto à estabilidade à temperatura, a amostra PUD-PT, produzida pelo processo tradicional do pré-polímero, é a mais estável dado que totalizou 15 ciclos de temperatura sem que tenham sido verificadas alterações de aspeto. Relativamente à estabilidade na presença de eletrólitos, a PUD-PM, produzida pelo processo modificado do pré-polímero, apresenta a maior estabilidade de entre todas as dispersões testadas. Foi necessário proceder à adição de 45.0 ml de NaCl (2 M) para ocorrer coagulação. De notar que, de forma geral, as amostras PUD-PT e PUD-PM têm

propriedades semelhantes às dispersões comerciais caracterizadas. Adicionalmente, todas as dispersões comerciais caracterizadas indicam no seu rótulo uma estabilidade ao armazenamento de 6 meses, o que também foi verificado para as dispersões produzidas a nível laboratorial no presente trabalho (PUD-PT e PUD-PM).

Tabela 5.34 Dispersões aquosas vocacionadas para diferentes aplicações.

Dispersão aquosa de poliuretano	Empresa produtora	Aplicação
Biocol BS 28	Resibras, Portugal	Adesivo para contacto alimentar indireto
Dispercoll U54	Covestro, Alemanha	Adesivo para calçado
Dispercoll U56	Covestro, Alemanha	Adesivo para a indústria automóvel e construção civil
Dispercoll UV PKA 8755	Covestro, Alemanha	Adesivo para substratos têxteis
Cydrothane HP1035	Cytec, EUA	Adesivo para substratos de madeira, plástico e metálico
PUD-PT	Amostra laboratorial (processo tradicional do pré-polímero)	Adesivo
PUD-PM	Amostra laboratorial (processo modificado do pré-polímero)	Adesivo

Tabela 5.35 Resultados da caracterização das dispersões comerciais e duas amostras laboratoriais.

PUD	pH	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (mPa.s)	Tamanho médio de partícula (nm)	Estabilidade à temperatura (Nº ciclos)	Estabilidade à presença de eletrólitos (V _{NaCl} (ml))
Biocol BS 28	7.9	34.7	183.0	Volume: 1301.0(m) Número: 64.0(u)	1 Coagulação total	10.6
Dispercoll U54	8.0	48.0	150.0	Volume: 140.0(u) Número: 133.0(u)	1 Coagulação total	10.6
Dispercoll U56	7.0	50.5	46.5	Volume: 113.0(b) Número: 56.0(u)	1 Coagulação total	16.1
Dispercoll UV PKA 8755	6.8	45.6	169.5	Volume: 118.0(u) Número: 113.0(u)	1 Coagulação total	9.4
Cydrothane HP1035	8.8	34.9	80.3	Volume: 229.6(b) Número: 55.3(u)	2 Coagulação total	10.6
PUD-PT	8.4	40.8	152.1	Volume: 107.3(u) Número: 103.0(u)	15 Sem alterações	13.0
PUD-PM	7.2	43.0	18.0	Volume: 121.0(u) Número: 116.0(u)	1 Coagulação total	45.0

5.6 Conclusões

Este capítulo visou o desenvolvimento de adesivos de base aquosa de poliuretano-ureia, com ênfase na obtenção de um processo *NMP-free*. Numa primeira etapa procedeu-se à análise do processo tradicional do pré-polímero, tendo-se realizados estudos ao nível da formação do pré-polímero, etapas de inversão de fases e extensão de cadeia.

A partir dos estudos de formação do pré-polímero estabeleceu-se como temperatura de síntese 80 °C e a utilização do poliálcool PCL 2000. No que respeita ao estudo da etapa de inversão de fases este permitiu fixar aspetos da formulação e condições de síntese, nomeadamente, para uma escala de 100 g de pré-polímero, fixou-se a adição de 25 ml de acetona e a utilização de uma velocidade de agitação de 650 rpm. Quanto ao teor de DMPA, e dado o seu impacto na inversão de fases e estabilidade da dispersão final, definiu-se um teor de 5.0% (m/m). Na extensão de cadeia avaliou-se o efeito do tipo de extensor (2 bifuncionais (EDA e HYD) e 1 trifuncional (DETA)) e o grau de extensão de cadeia (80 e 100%). A análise das dispersões obtidas permitiu concluir que a utilização de HYD, e um grau de extensão de 80%, origina dispersões com propriedades similares às de produtos comerciais de referência (teor de sólidos de cerca de 40%, pH de 8.4, e

com bom *tack*). Estas dispersões foram também as que conduziram a melhores resultados nos testes de estabilidade. Adicionalmente foi possível obter resultados reprodutíveis na repetição do processo, o que é um fator importante do ponto de vista da sua implementação industrial.

No que respeita ao desenvolvimento do processo *NMP-free*, partiu-se da formulação final obtida no processo do pré-polímero tendo-se substituído a PCL2000 pelo PPG2000. Neste contexto, procedeu-se à introdução de duas modificações principais: (i) introdução do DMPA pré-neutralizado e (ii) modificação da etapa de síntese do pré-polímero para possibilitar a introdução do DMPA neutralizado em acetona. Tal conduziu a um processo onde a síntese do pré-polímero passou a ser efetuada em dois passos. O primeiro compreendeu a reação do poliol com o isocianato a 80°C até obter uma conversão de NCO de 0.30, seguido da introdução do DMPA neutralizado a 55°C (até obter uma conversão de NCO de 0.60). A dispersão produzida por este processo foi comparada com uma análoga produzida pelo método tradicional do pré-polímero, tendo-se comprovado a viabilidade do processo proposto. Os estudos subsequentes validaram a formulação e condições de síntese escolhidas, tendo-se optado por utilizar um grau de neutralização de 90 %. Ao utilizar um grau de neutralização de 100.0% favorece-se a existência de TEA residual que poderá catalisar a reação dos grupos NCO com a água durante a etapa de inversão de fases.

Tendo em consideração as restrições impostas ao uso do DBTDL (Regulamento N° 276/2010 Europeia) estudou-se a sua substituição pelo octoato de estanho e a sua utilização num teor compatível com a limitação (inferior a 0.1%), tendo-se verificado a viabilidade das duas opções.

Com base nas condições processuais e no sistema químico estabelecidos procedeu-se à realização de estudos de estabilidade e reprodutibilidade. De uma forma geral verificou-se que as dispersões produzidas pelo processo *NMP-free* apresentam uma boa estabilidade à presença de eletrólitos (a coagulação ocorre apenas para um volume de NaCl de 45 ml) sendo superior à das dispersões produzidas pelo método tradicional do pré-polímero (instabilidade após adicionar 13 ml). Quanto à estabilidade à temperatura, verificou-se que esta é inferior, enquanto que a estabilidade no armazenamento é semelhante (6 meses).

As propriedades das dispersões produzidas pelo processo *NMP-free* foram comparadas com os produtos obtidos pelo método tradicional do pré-polímero e amostras comerciais (dispersões aniónicas utilizadas como adesivos em diferentes áreas de aplicação). Os

resultados obtidos evidenciam que as dispersões produzidas a nível laboratorial, utilizando o processo modificado do pré-polímero, tem propriedades comparáveis às das dispersões comerciais. Este resultado demonstra a viabilidade do processo modificado do pré-polímero para a produção de dispersões aquosas de poliuretano-ureia isentas de NMP, de acordo com as imposições legais estabelecidas.

5.7 Referências

- AlberdinkBoley(www.alberdingkboley.de/en/products/characteristics/cat2/water-based-polyurethane-and-acrylate-dispersions.html) (disponível em novembro de 2016).
- Barni, A., Levi, M., 2003. Aqueous polyurethane dispersions: A comparative study of polymerization processes. *Journal of Applied Polymer Science* 88, 716-723.
- Barreiro, M.F.F., 2000. Formação e Estrutura dos Poliuretanos Segamentados. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- Blank, W.J., He, Z.A., Hessel, E.T., 1999. Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction by non- tin catalysts. *Progress in Organic Coatings* 35, 19-29.
- Bullermann, J., Friebel, S., Salthammer, T., Spohnholz, R., 2013. Novel polyurethane dispersions based on renewable raw materials - Stability studies by variations of DMPA content and degree of neutralisation. *Progress in Organic Coatings* 76, 609-615.
- Cakic, S.M., Ristic, I.S., Marinovic-Cincovic, M., Spirková, M., 2013. The effects of the structure and molecular weight of the macrodiol on the properties polyurethane anionic adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 41, 132-139.
- Cakic, S.M., Stamenkovic, J. V., Djordjevic, D.M., Ristic, I.S., 2009. Synthesis and degradation profile of cast films of PPG-DMPA-IPDI aqueous polyurethane dispersions based on selective catalysts. *Polymer Degradation and Stability* 94, 2015-2022.
- Chen, H., Chen, D., Fan, Q., Yu, X., 2000. Synthesis and properties of polyurethane ionomers based on carboxylated polycaprolactone. *Journal of Applied Polymer Science* 76, 2049-2056.
- Cheong, I.W., Kong, H.C., Shin, J.S., Kim, J.H., 2002. Kinetic aspects of chain extension reaction using water-soluble diamines in aqueous polyurethane dispersion. *Journal of Dispersion Science and Technology* 23, 511-518.
- Coutinho, F.M.B., Delpech, M.C., Alves, T.L., Gomes, A.S., 2002. Síntese e Caracterização de Poliuretanos em Dispersão Aquosa à Base de Polibutadieno Líquido Hidroxilado e Diferentes Diisocianatos. *Polímeros* 12, 248-254.

Covestro(www.adhesives.covestro.com/-/media/Product%20Center/COA/Documents/Brochures%20APAC%20EMEA/MS00070923_SF02_Dispersions_A4_0415_ES.pdf)
(disponível em novembro 2016).

Delpech, M.C., Coutinho, F.M.B., 2000. Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-urea)s: Influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. *Polymer Testing* 19, 939-952.

Dieterich, D., 1981. Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes; synthesis and properties. *Progress in Organic Coatings* 9, 281-340.

Durrieu, V., 2002, Synthèse et caracterization de dispersions aqueuses de polyurethane. These de doctorat, Institut National Polytechnic de Grenoble, Grenoble, France

European Chemicals Agency (<https://echa.europa.eu>) (consultado em novembro de 2016).

European Commission, 2010. Commission Regulation N.º 276/2010. Official Journal of European Union.

European Commission, 2008a. Commission Regulation N.º 1272/2008. Official Journal of European Union.

European Commission, 2008b. Commission Directive 2008/39/EC. Official Journal of European Commission.

Garcia-Pacios, V., Costa, V., Colera, M., Martin-Martinez, J.M., 2011. Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings. *Progress in Organic Coatings* 71, 136-146.

Geo Specialty Chemicals, 2014. DMPA® Polyol HA-0135 Economic Advantages in Polyurethane Dispersions DMPA®.

Geo Specialty Chemicals, 1999. A Complete Guide To Dmpa Brand of Dimethylolpropionic Acid, Trade Literature Brochure. Allentown.

Gertzmann, R., Irle, C., 2007. Waterborne Polyurethane Coatings for Wood Floors - The Next Generation, Leverkusen, Germany.

Gertzmann, R., Irle, C., Roschu, R., 2006. US 2006/0241228 A1.

Gomes, P.C.B.M.S., 2000, Estudo reológico da formação e estabilidade das dispersões aquosas de polímeros contendo grupos hidrofílicos, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

Harjunalanen, T., Lahtinen, M., 2003. The effects of altered reaction conditions on the properties of anionic poly(urethane-urea) dispersions and films cast from the dispersions. *European Polymer Journal* 39, 817-824.

Hourston, D.J., Williams, G., Satguru, R., Padget, J.D., Pears, D., 1997. Structure-property study of polyurethane anionomers based on various polyols and diisocyanates. *Journal of Applied Polymer Science* 66, 2035-2044.

Hourston, D.J., Williams, G.D., Satguru, R., Padget, J.C., Pears, D., 1999. Influence of the degree of neutralization, the ionic moiety, and the counterion on water-dispersible polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science* 74, 556-566.

Jang, J., Kuk Jhon, Y., Woo Cheong, I., Hyun Kim, J., 2002. Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 196, 135-143.

Jhon, Y.K., Cheong, I.W., Kim, J.H., 2001. Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 179, 71-78.

Kim, B.K., 1996. Aqueous polyurethane dispersions. *Colloids and Polymer Science*. 274, 599-611.

Kim, B.S., Jeong, H.Y., Kim, B.K., 2005. Surface characterizations of polyurethanes having different types of soft segment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 268, 60-67.

Kwak, Y.S., Kim, E.Y., Yoo, B.H., Kim, H.D., 2004. Preparation and properties of waterborne poly(urethane urea)s for adhesives: The effects of the 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid content on the properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 94, 1743-1751.

Kwak, Y.S., Park, S.W., Kim, H. Do, 2003. Preparation and properties of waterborne polyurethane-urea anionomers - Influences of the type of neutralizing agent and chain extender. *Colloid Polymer Science* 281, 957-963.

Lahtinen, M., Pinfield, R.K., Price, C., 2003. The chain extension of anionic prepolymers in the preparation of aqueous poly(urethane-urea) dispersions. *Polymer International* 52, 1027-1034.

Lahtinen, M., Price, C., 2002. Aqueous poly(urethane-urea) dispersions and cast films based on m-TMXDL. 1. Structure-property relationships. *Polymer International* 51, 353-361.

Lee, D.-K., Tsai, H.-B., Yang, Z.-D., Tsai, R.-S., 2012. Polyurethane Dispersions Derived from Polycarbonatediols by a Solvent-Free Process. *Journal of Applied Polymer Science* 126, 275-282.

Lee, H.T., Wu, S.Y., Jeng, R.J., 2006. Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 276, 176-185.

Lijie, H., Yongtao, D., Zhiliang, Z., Zhongsheng, S., Zhihuz, S., Synergistic effect of anionic and nonionic monomers on the synthesis of high solid content waterborne polyurethane. *Colloids and Surfaces A* 467, 46-56.

Lubrizol (www.lubrizol.com/Coatings/Products) (disponível em novembro de 2016).

Magalhães, L.C. 2006. Desenvolvimento de dispersões aquosas poliuretânicas: estudo da influência das variáveis reacionais, Tese de mestrado, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Manvi, G.N., Jagtap, R.N., 2010. Effect of DMPA Content of Polyurethane Dispersion on Coating Properties. *Journal of Dispersion Science and Technology* 31, 1376-1382.

Markusch, P.H., Tirpak, R.E., 1990. Water-borne Polyurethane ionomers. *Water-borne and High-solid Coatings Symposium*, New Orleans, USA.

Nanda, A.K., Wicks, D.A., 2006. The influence of the ionic concentration, concentration of the polymer, degree of neutralization and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by the acetone process. *Polymer* 47, 1805-1811.

Orgilés-Calpena, E., Arán-Aís, F., Torró-Palau, A.M., Orgilés-Barceló, C., 2012. Influence of the Chain Extender Nature on Adhesives Properties of Polyurethane Dispersions. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 33, 147-154.

Park, S.H., Chung, I.D., Hartwig, A., Kim, B.K., 2007. Hydrolytic stability and physical properties of waterborne polyurethane based on hydrolytically stable polyol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 305, 126-131.

Pérez-Limiñana, M.A., Arán-Aís, F., Torró-Palau, A.M., Orgilés-Barceló, A.C., Martín-Martínez, J.M., 2005. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 25, 507-517.

Santamaría-Echart, A., Arbelaiz, A., Saralegi, A., Fernández-d'Arlas, B., Eceiza, A., Corcuera, M., 2015. Relationship between reagents molar ratio and dispersion stability and film properties of waterborne polyurethanes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 482, 554-561.

Santamaria-Echart, A., Fernandes, I., Saralegi, A., Costa, M.R.P.F.N., Barreiro, F., Corcuera, M.A., Eceiza, A., 2016. Synthesis of waterborne polyurethane-urea dispersions with chain extension step in homogeneous and heterogeneous media. *Journal of Colloid and Interface Science* 476, 184-192.

Sardon, H., Irusta, L., Fernández-Berridi, M.J., 2009. Synthesis of isophorone diisocyanate (IPDI) based waterborne polyurethanes: Comparison between zirconium and tin catalysts in the polymerization process. *Progress in Organic Coatings* 66, 291-295.

Sardon, H., Irusta, L., Fernández-Berridi, M.J., Luna, J., Lansalot, M., Bourheat-Lami, E., 2011. Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained by the Acetone Process: A Study of Colloidal Features. *Journal of Applied Polymer Science* 120, 2054-2062.

Son, S.H., Lee, H.J., Kim, J.H., 1998. Effects of carboxyl groups dissociation and dielectric constant on particle size of polyurethane dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 133, 295-301.

Standard EN12092:2001, Adhesives - Determination of viscosity. European Committee For Standardization.

Standard EN 1242:1999, Adhesives - Determination of isocyanate content. Associação Espanhola de Normalização e Certificação.

Standard EN1245:1998, Adhesives - Determination of pH - Test method. European Committee For Standardization.

Subramani, S., Park, Y.J., Cheong, I.W., Kim, J.H., 2004. Polyurethane ionomer dispersions from a blocked aromatic-diisocyanate prepolymer. *Polymer International* 53, 1145-1152.

Sundar, S., Aruna, P., Venkateshwarlu, U., Radhakrishnan, G., 2004. Aqueous dispersions of polyurethane cationomers: A new approach for hydrophobic modification and crosslinking. *Colloids and Polymer Science* 283, 209-218.

Wei, X.I.N., Ying, Y. a N., Yu, X., 1998. A Novel Synthetic Strategy to Aromatic-Diisocyanate-Based waterborne polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science* 70, 1621-1626.

Wu, J., Chen, D., 2016. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane based on covalently bound dimethylol propionic acid to e-caprolactone based polyester polyol. *Progress in Organic Coatings* 97, 203-209.

6 Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

Neste capítulo são sintetizadas as conclusões do presente trabalho e apresentados os principais contributos para o setor do calçado. Os objetivos gerais englobaram o desenvolvimento de soluções de poliuretano-ureia para aplicação no setor do calçado. Mais especificamente, o desenvolvimento de soluções para modificação de solados, visando o incremento da biodegradabilidade e da resistência à chama e o desenvolvimento de um novo processo de síntese de adesivos de base aquosa de poliuretano-ureia em conformidade com as imposições legais mais recentes

No âmbito do desenvolvimento de solados baseados em poliuretanos termoplásticos com biodegradabilidade incrementada, selecionou-se um material TPU base e procedeu-se à identificação de soluções existentes comercialmente e à proposta de novas soluções (aditivos naturais) com base na literatura existente. Adicionalmente testou-se o envelhecimento por radiação UV visando a sua utilização como pré-tratamento à biodegradação.

O incremento da biodegradação utilizando os dois aditivos comerciais selecionados (testados num teor de 10% (m/m)), apontaram para uma baixa performance destas soluções. Adicionalmente, a combinação da utilização destes aditivos com o envelhecimento por UV não melhorou substancialmente os resultados. Relativamente à utilização dos aditivos naturais (amido, celulose e lenhina), testou-se a sua incorporação num teor de 4% (m/m), tendo-se observado um efeito promotor da biodegradação. No que respeita aos melhores resultados, estes foram obtidos com a utilização da lenhina,

tendo-se verificado uma perda de massa de 67% nos testes de biodegradação a 58 °C e para um tempo de teste de 4 meses (tempo para o qual se verificou também o início da desintegração da amostra). Adicionalmente, a análise por FTIR destas amostras comprovou a degradação efetiva do polímero. Com base nos resultados obtidos, selecionou-se a formulação de TPU aditivado com 4% de lenhina para a produção de protótipos de solados e procedeu-se à avaliação das suas propriedades físico-mecânicas. Os resultados mostraram que os solados produzidos com esta formulação apresentaram propriedades que cumprem completamente as especificações padrão impostas para a aplicação em solas de calçado.

A introdução de propriedades de resistência à chama em poliuretanos microcelulares, para a produção de solados para calçado de segurança (p. ex. calçado de bombeiro), compreendeu a seleção de vários compostos de base fósforo, nomeadamente 4 revestimentos de base poliuretano com propriedades de resistência à chama (C1, C2, C3 e C4), 3 aditivos inertes (2 compostos orgânicos líquidos (R e K) e um composto inorgânico sólido (F)) e um aditivo reativo (E).

No que concerne aos testes com os revestimentos de base poliuretano, verificou-se que o produto C3 conduziu aos melhores resultados. A sua aplicação resultou em materiais com propriedades de resistência à chama e resistência à flexão (ensaio de flexão de Ross) adequada à sua utilização em solados para calçado. No caso dos aditivos não reativos a melhor solução correspondeu à utilização do aditivo inerte F incorporado num teor equivalente a 5% de fósforo. Adicionalmente, o uso do aditivo reativo selecionado (E) não conduziu a materiais viáveis para a aplicação visada.

Com base nos resultados obtidos procedeu-se à produção de dois protótipos de calçado completo: uma bota contendo uma sola de poliuretano microcelular revestido com C3 (Protótipo A) e outra constituída por uma sola de poliuretano microcelular contendo o aditivo inerte F num teor de 5% de fósforo (Protótipo B). Ambos os protótipos foram testados relativamente à resistência à chama em diferentes pontos da sola. O protótipo B apresentou propriedades de resistência à chama de acordo com as especificações da norma EN 15090:2012, portanto adequadas para a produção de solados para calçado de bombeiro.

No estudo visando o desenvolvimento de um processo *NMP-free* para a produção de adesivos de base aquosa de poliuretano-ureia, procedeu-se, numa primeira fase, ao estudo do processo tradicional do pré-polímero. Este estudo permitiu selecionar a formulação base e as condições processuais a utilizar, posteriormente, no

desenvolvimento do novo processo. Os produtos obtidos foram caracterizados quanto ao teor de sólidos, pH, viscosidade, distribuição de tamanho de partícula e estabilidade (térmica, à presença de eletrólitos e ao armazenamento).

No processo *NMP-free*, a estratégia para a eliminação do NMP passou pela utilização do emulsionante interno (DMPA) pré-neutralizado, o que permitiu a sua substituição por acetona. Desta forma, passou a introduzir-se um solvente de fácil remoção no produto final e num conteúdo relativamente baixo (200 ml/kg de pré-polímero). Com base neste novo processo, procedeu-se ainda ao teste da substituição do catalisador DBTDL pelo OE e utilização de um teor inferior a 0.1% (m/m), de forma a estar de acordo com a limitação imposta. Este estudo confirmou a viabilidade de utilização do OE, e a utilização do DBTDL dentro dos limites impostos. De uma forma geral, e comparativamente ao processo tradicional do pré-polímero, verificou-se que as dispersões produzidas pelo processo *NMP-free* apresentam melhor estabilidade à presença de eletrólitos, estabilidade inferior à temperatura e estabilidade idêntica ao armazenamento (6 meses). Os testes efetuados mostraram que este novo processo é reproduzível, gera produtos com propriedades compatíveis às dos produtos obtidos pelo processo tradicional do pré-polímero e a análogos comerciais em diferentes áreas de aplicação, para além de cumprirem as restrições legais no que respeita ao uso de co-solventes e catalisadores (Regulamento 276/2010 e Regulamento 1272/2008); (European Commission, 2010; European Commission, 2008a).

No que respeita a contribuições de trabalho futuro, e de forma a dar continuidade aos desenvolvimentos aqui apresentados, seria importante proceder aos estudos adicionais descritos seguidamente.

No tema dos poliuretanos termoplásticos com biodegradabilidade incrementada, sugere-se a determinação da biodegradabilidade final dos materiais produzidos, através de testes de respirometria, de acordo com as normas vigentes (p. ex. ISO 14855-1). Adicionalmente, seria também de interesse testar a incorporação de outros aditivos de origem natural, nomeadamente resíduos agroindustriais lenhocelulósicos (p.ex. caroço de azeitona, resíduos de frutos de casca rija, etc.), no incremento da biodegradabilidade, seguindo uma estratégia similar à adotada no presente trabalho.

No caso dos poliuretanos microcelulares com propriedades de resistência à chama seria importante proceder à análise da degradação térmica dos materiais através de ensaios de análise termogravimétrica, de forma a identificar as etapas de degradação. Adicionalmente, o estudo da decomposição em calorímetro de cone permitiria obter

dados complementares no que respeita ao calor libertado e à taxa de decomposição do polímero. Um outro estudo com interesse, seria a avaliação do efeito de outros aditivos FR disponibilizados recentemente a nível comercial. Produtos tais como compostos de base silício na forma de nanopartículas e nanotubos de carbono são referenciados como agentes FR eficientes, nomeadamente quando incorporados em teores inferiores aos testados para os compostos de base fósforo neste trabalho.

Relativamente aos adesivos de base aquosa de poliuretano-ureia isentos compostos orgânicos voláteis, co-solventes e de catalisadores de base estanho di-substituído, seria de interesse testar os adesivos produzidos, nomeadamente produtos sintetizados com a PCL 2000 e PCL 3000, ao nível da sua produção à escala piloto/industrial e posterior validação como adesivo para calçado. Tal compreenderia o teste das dispersões produzidas na colagem de componentes para calçado e na avaliação posterior das propriedades da resistência à colagem, nomeadamente através da medição da tensão necessária para descolar e deformar as uniões adesivas (*peel test* e *creep test*).